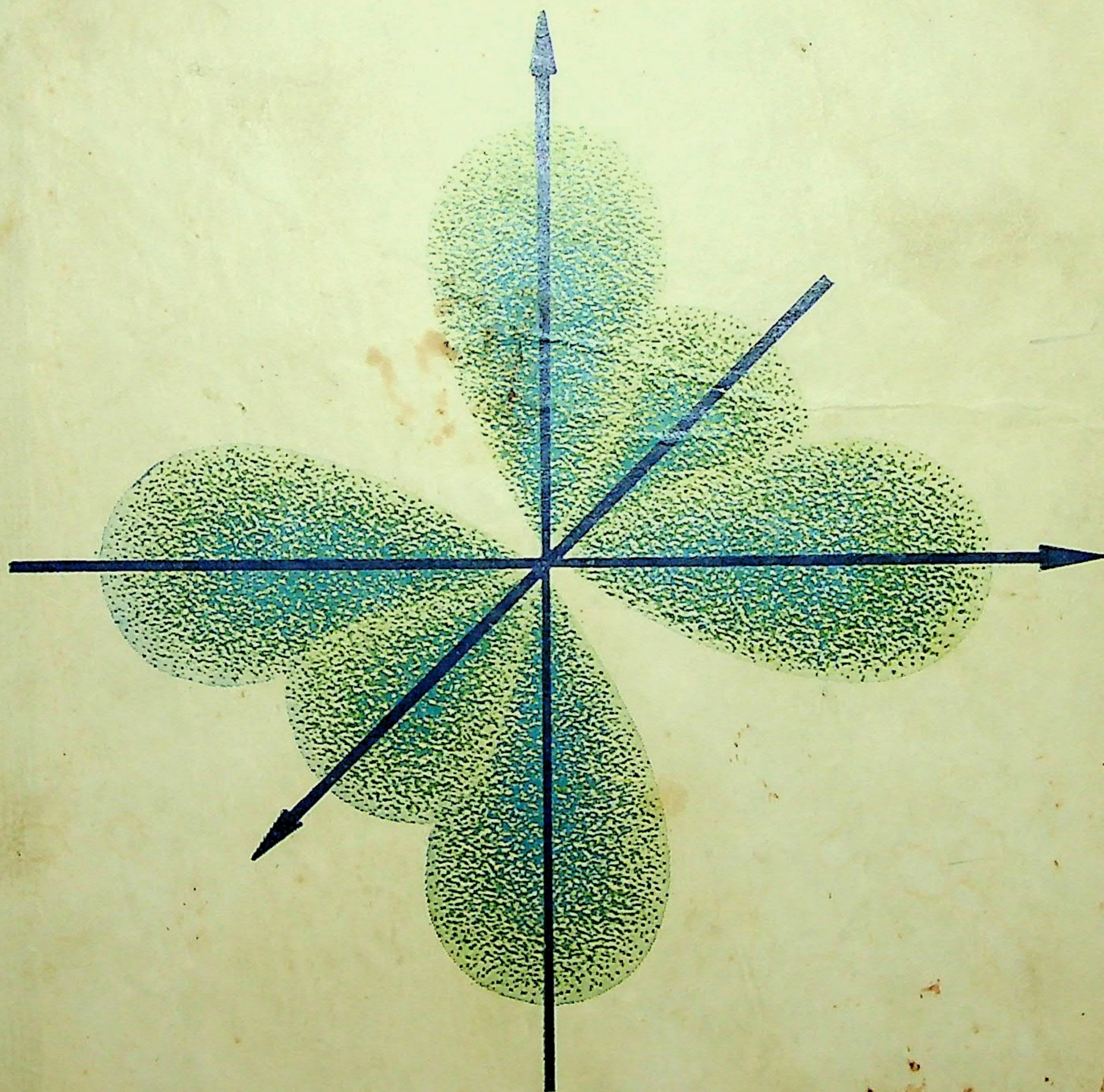
COSTIN D. NENIŢESCU

Chimie anorganică

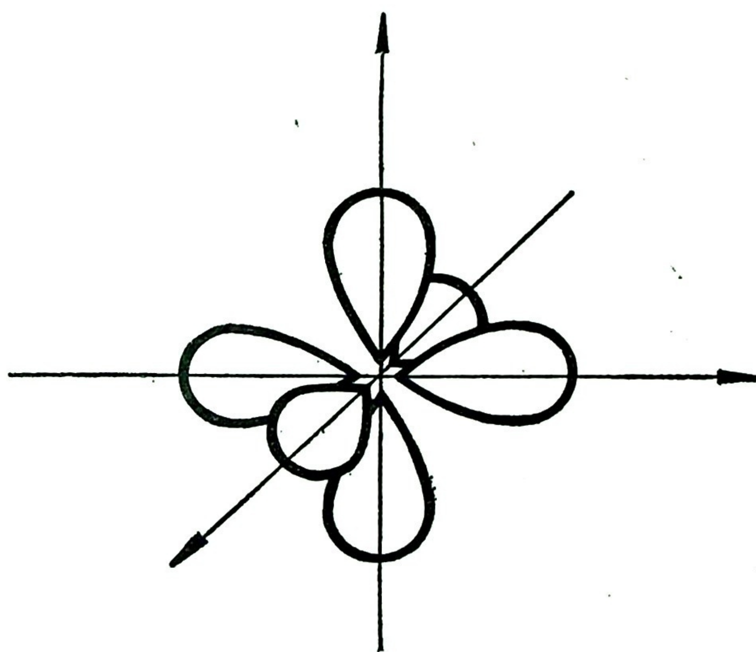
MANUAL PENTRU LICEE DE SPECIALITATE



COSTIN D. NENIȚESCU

Chimie anorganică

Manual pentru licee de specialitate





Editura didactică și pedagogică — București, 1972

Manualul a fost elaborat: În anul 1968 capitolele I — XII, în anul 1969 capitolele XIII — XVIII și în anul 1970 capitolele XIX — XXVII. Revizuit în anul 1971, pe baza programei aprobate de Ministerul Educației și Învățămîntului cu nr. 86182/1970.

Revizuit de: TAKE V. CONSTANTINESCU

Redactor: *Vartanovici Agneta*

Tehnoredactor: *Dumitrașcu Sanda*

Coperta: *Scarlat Simona*

C U P R I N S

CAPITOLUL I

INTRODUCERE ÎN STUDIUL CHIMIEI

Obiectul chimiei. *Chimia* este una din cele trei științe fundamentale ale naturii; celelalte două sînt *fizica* și *biologia*.

Obiectul de studiu al biologiei este materia vie din plante și animale. Fizica studiază structura materiei și diferitele forme de energie. Prin *structură* înțelegem modul de alcătuire internă a materiei din particulele mici care o compun și modul cum acestea se influențează reciproc. Formele de energie studiate de fizică sînt de mai multe feluri: energie mecanică, termică, electrică, magnetică, radiantă, nucleară etc. Chimia se ocupă de asemenea cu structura materiei, dar își îndreaptă atenția în special asupra diferitelor *specii* de materie posibile, *substanțele*.

Chimia *este știința care studiază structura substanțelor, proprietățile lor și transformările lor reciproce.*

Ramurile chimiei. Chimia este o știință experimentală. Cunoștințele despre substanțe s-au dobîndit pe calea observației și a experienței. Firește, observațiile despre nenumăratele substanțe găsite în natură sau obținute artificial trebuie întîi catalogate și clasificate, ca și cunoștințele despre transformarea acestor substanțe unele în altele. Acestea sînt sarcinile *chimiei descriptive* sau mai exact ale celor două mari diviziuni ale ei: *chimia anorganică* și *chimia organică*.

Chimia s-a dezvoltat în strînsă legătură cu alte științe și în primul rînd cu fizica. La granița dintre chimie și fizică a apărut o ramură importantă a chimiei, numită *chimie fizică*. Ținta chimiei fizice este de a generaliza observațiile și faptele privind proprietățile, structura și transformările substanțelor. Este greu sau chiar imposibil să ne ocupăm de substanțe fără a recurge la metodele chimiei fizice.

Dacă studiul chimiei s-ar limita la descrierea și clasificarea substanțelor, s-ar acumula în curînd un noian de cunoștințe atît de imens încît orice privire asupra întregului ar deveni imposibilă. Este de aceea necesar un fir călăuzitor prin labirintul nesfîrșit al faptelor, o *teorie* a chimiei.

Aceasta s-a creat încetul cu încetul, prin folosirea cuceririlor fizicii și ale chimiei cu privire la structura și proprietățile materiei.

Multe ramuri ale chimiei își propun scopuri limitate, dar cu atît mai importante cu cît sînt de mare folos economiei sau vieții omului. Printre acestea vom menționa, în primul rînd, *chimia analitică*, o disciplină care se ocupă de metodele pentru determinarea compoziției substanțelor. *Chimia sintetică* se ocupă dimpotrivă de metodele pentru a obține, pe cale artificială, substanțe de tot felul, utile omului, de obicei din alte substanțe sau din amestecuri apărînd în natură (materii prime naturale). *Chimia industrială* se ocupă de procesele și aparatele folosite în industria chimică. *Biochimia*, în sfîrșit, este acea ramură a chimiei care se ocupă de substanțele ce apar în organismele vii și de transformările lor în aceste organisme.

În afară de marea ei importanță ca o știință fundamentală a naturii, chimia stă la baza unei vaste *industrii chimice*. Afară de aceasta, chimia este de mare folos și altor ramuri de producție sau altor activități omenești ca: agricultura, industria extractivă (mineritul), metalurgia, fizica clasică și cea nucleară, industria transporturilor și a construcțiilor, biologia, medicina etc.

În economia țării noastre chimia joacă un rol de primă importanță. Bogatele resurse de materii prime aflate pe teritoriul Republicii Socialiste România (petrol, gaze naturale, sare, minereuri de metale etc.) sînt valorificate superior în puternice combinate chimice, cum sînt cele de la Borzești, Turnu-Măgurele, Govora, Pitești, Brazi, Craiova, Rîmnicu-Vîlcea și altele. În cursul planului cincinal 1971—1975 industria chimică românească va cunoaște o dezvoltare fără precedent. Politica consecventă a partidului și statului nostru, de promovare a acestui sector de frunte al economiei, se vădește și în volumul de investiții acordate industriei chimice în cursul planului cincinal 1971—75, investiții care se dublează față de cincinalul trecut.

Substanțe. Amestecuri de substanțe. S-a arătat mai înainte că obiectul de studiu al chimiei îl constituie substanțele. Substanțele sînt porțiuni de materie *omogene* și de *compoziție definită și invariabilă*. Este necesar să precizăm aceste noțiuni.

Apa curată de izvor sau de la robinet, sarea de bucătărie, zahărul, plumbul sînt *omogene*, adică au *aceeași compoziție și aceleași proprietăți în tot cuprinsul lor*. Lemnul, betonul, oțelul, granitul, apa tulbure a unui rîu sînt *eterogene*, fiindcă putem observa cu ochiul liber, cu ajutorul microscopului sau prin alte mijloace, că ele sînt alcătuite din mai multe componente. Pentru asemenea obiecte este indicat termenul de *materiale*.

Materialele, de felul celor menționate, sînt în mod evident *amestecuri* de mai multe substanțe și anume amestecuri *eterogene*. Există și amestecuri *omogene* de substanțe; acestea se numesc *soluții*. Soluții sînt, de exemplu, amestecurile care rezultă la dizolvarea de sare sau zahăr în apă. Există și soluții solide. Unele aliaje, de exemplu cel de aur cu argint, sînt soluții solide.

Deşi omogene, soluţiile nu au compoziţie invariabilă. O soluţie de sare în apă poate conţine multă sau puţină sare; la fel una de zahăr. În soluţiile acestea, dacă au fost amestecate în prealabil, sarea sau zahărul sînt însă uniform repartizate în tot cuprinsul lor.

Dacă lăsăm o asemenea soluţie într-un vas deschis, mai multă vreme, apa se evaporă, soluţia se concentrează. După un anumit timp, toată apa se evaporă şi rămîne numai sarea sau zahărul. S-a realizat astfel o *separare* a amestecului, în cazul acesta a soluţiei, în substanţele care o compun.

Fenomene fizice şi fenomene chimice. Substanţele pot suferi diferite transformări, care le modifică aspectul şi însuşirile. De exemplu, dacă apa este răcită suficient de puternic, ea îngheaţă (se solidifică). După cum se ştie, gheaţa se deosebeşte de apa lichidă prin unele însuşiri: este relativ dură, este mai uşoară (pluteşte deasupra apei) etc. Gheaţa şi apa lichidă se aseamănă însă prin aceea că au amîndouă aceeaşi compoziţie. Ele reprezintă două forme ale aceleiaşi substanţe: substanţa *apă*. De altfel, prin simplă încălzire gheaţa se transformă înapoi, în întregime, în apă lichidă.

Fenomenele în cursul cărora substanţele îşi păstrează identitatea sînt numite *fenomene fizice*. Îngheţarea apei şi topirea gheţii sînt deci fenomene fizice. În aceeaşi categorie de fenomene se încadrează vaporizarea lichidelor, lichefierea gazelor, dilatarea corpurilor la încălzire etc.

Substanţele pot suferi şi transformări care le schimbă compoziţia. Dacă de exemplu se pun cîteva cristale de zahăr pe o plită încinsă, acestea se topesc, lichidul rezultat începe să se închidă la culoare, degajă puternic vapori de apă şi gaze, transformîndu-se final într-o masă solidă neagră. Reziduul acesta are proprietăţi fundamental deosebite de cele ale substanţei iniţiale: el are culoare neagră, nu se dizolvă în apă, nu are gust dulce, nu se topeşte la încălzire uşoară. Se poate demonstra experimental că reziduul are compoziţie diferită de cea a zahărului. El reprezintă deci o altă substanţă, numită carbon. Aşadar, în cursul experienţei descrise zahărul s-a transformat în alte substanţe (carbon, apă şi o serie de gaze).

Fenomenele în cursul cărora unele substanţe se transformă în alte substanţe sînt numite *fenomene chimice* (sau *reacţii chimice*).

Caracterizarea substanţelor. Există un număr extrem de mare, putem spune nelimitat, de substanţe. Se pune deci întrebarea: cum deosebim o substanţă de alta? Răspunsul este: prin proprietăţile lor. *Fiecare substanţă are proprietăţi sau însuşiri caracteristice, ale ei proprii, prin care ea se deosebeşte de oricare altă substanţă.* Există substanţe care au unele proprietăţi comune, dar niciodată două substanţe diferite nu au toate proprietăţile identice. A cunoaşte o substanţă, înseamnă a cunoaşte proprietăţile ei. Cînd descriem o substanţă, descriem de fapt proprietăţile ei.

Distingem două feluri de proprietăţi ale substanţelor: *proprietăţi fizice* şi *proprietăţi chimice*. Cele dintîi se referă la o substanţă ca atare, neschimbată, deci sînt legate de fenomene fizice. Ultimele descriu transformările posibile ale substanţei în alte substanţe (fenomene chimice). Ne vom ocupa aici, pe scurt, numai de proprietăţile fizice generale, mai importante, ale substanţelor. Proprietăţile chimice ne interesează fireşte în cel mai

înalt grad, dar ele nu pot fi generalizate în același mod căci variază mult de la o substanță la alta.

Constante fizice ale substanțelor. Proprietățile fizice ale substanțelor pot fi măsurate cu ajutorul aparatelor. Ori de cîte ori este posibil, rezultatele acestor măsurători sînt exprimate prin valori numerice.

În condiții fixe, proprietățile fizice ale unei substanțe sînt invariabile (constante). Numerele care exprimă aceste proprietăți, în condiții date, sînt numite de aceea *constante fizice ale substanței.*

Cu cît constantele fizice ale substanțelor sînt determinate mai exact, cu atît cunoștințele noastre despre substanțele studiate sînt mai complete. Cercetarea, în continuu progres, conduce la descoperirea de noi metode și aparate, din ce în ce mai perfecționate, pentru măsurarea proprietăților fizice ale substanțelor. Totodată se descoperă noi proprietăți ale substanțelor și, firește, metode pentru observarea acestora.

Unele constante fizice importante definesc *stările de agregare*, solidă, lichidă sau gazoasă, ale substanțelor. Apa, de exemplu, este lichidă la temperatura camerei și presiunea ambiantă. Răcită sub o anumită temperatură, apa se transformă în gheață. La aceeași temperatură gheața se topește. Încălzită peste o anumită temperatură apa fierbe, transformîndu-se în întregime în vapori. La aceeași temperatură vaporii de apă, răciți, se condensează, trecînd în apă. După cum se știe, în scara termometrică obișnuită (scara lui Celsius) prima din aceste temperaturi, temperatura de topire sau *punctul de topire* al gheții (prescurtat p.t.), se notează cu 0° (uneori 0°C), iar temperatura sau *punctul de fierbere* al apei (prescurtat p.f.) cu 100° (sau 100°C).

Toate substanțele au puncte de topire și puncte de fierbere constante (la o anumită presiune dată). Aceste constante fizice variază foarte mult de la o substanță la alta, după cum se vede din următoarele exemple:

	hidrogenul	apa	plumbul	clorura de sodiu (sarea)	oxidul de calciu (varul nestins)
p.t.	—257°	0°	327°	801°	2575°
p.f.	—253°	100°	1620°	1440°	foarte înalt

O altă proprietate fizică importantă a substanțelor este *densitatea*. Prin densitate (simbol ρ) se înțelege raportul dintre masă și volum sau masa unității de volum a unei substanțe:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Unitatea de densitate este masa, exprimată în grame, a unui centimetru cub de substanță (g/cm³). O altă unitate de densitate este masa, în kilograme, a unui metru cub de substanță (kg/m³). În cazul substanțelor gazoase se obișnuiește ca densitatea să se exprime în grame la litru de gaz (g/l).

Se ştie că volumul substanţelor variază cu temperatura. Cele mai multe substanţe se dilată la încălzire şi se contractă la răcire. În cazul gazelor, volumul se modifică şi în funcţie de presiune; gazele se comprimă dacă presiunea creşte. Variaţia de volum afectează bineînţeles valoarea densităţii şi de aceea este necesar, atunci cînd se indică densitatea unei substanţe, să se specifice condiţiile în care a fost măsurată. Densitatea apei de 4° este egală cu 1 g/cm³. De obicei densitatea substanţelor solide sau lichide se măsoară la 20° sau 25°, aceea a gazelor la 0° şi presiunea de o atmosferă.

Solubilitatea în diferiţi solvenţi este o proprietate importantă a substanţelor, care intervine în numeroase utilizări ale acestora. Despre solubilitatea substanţelor şi despre soluţii se va trata mai departe, într-un capitol separat.

Un interes deosebit şi multilateral prezintă comportarea substanţelor faţă de diferite feluri de radiaţii electromagnetice. *Culoarea* substanţelor, de pildă, este determinată de modul cum ele absorb sau reflectă diferitele radiaţii ale luminii vizibile. (Lumina, ca şi undele de radio, este constituită din radiaţii electromagnetice; radiaţiile ce compun lumina au însă frecvenţe mai mari (lungimi de undă mai mici) decît undele de radio.) Nu mai puţin importante sînt însă, pentru studiul substanţelor, şi radiaţiile cu frecvenţă mai mare decît lumina vizibilă (lumina ultravioletă şi razele X) şi cele cu frecvenţă mai mică (lumina infraroşie şi microundele sau undele de radio cu lungime de undă mică). Pentru măsurarea influenţei fiecăruia din aceste tipuri de radiaţii asupra substanţelor se utilizează aparate de măsură speciale numite spectrofotometre.

Alte proprietăţi importante ale materiei sînt cele magnetice şi electrice. Studiul comportării substanţelor în cîmp electric şi în cîmp magnetic oferă informaţii foarte preţioase referitoare la structura lor.

Izolarea substanţelor din amestecuri. Aproape niciodată substanţele nu apar pure în natură sau în produsele industriei sau laboratoarelor. Una din primele şi cele mai importante sarcini ale chimistului este de a separa substanţele din amestecuri sau de a le purifica (adică de a îndepărta componentele care apar în proporţie mică în amestecuri, aşa-numitele *impurităţi*).

Cel mai simplu este cazul separării unui amestec compus din *faze* diferite. *Se numeşte fază o parte omogenă a unui amestec, separată de alte părţi ale amestecului prin suprafeţe despărţitoare.* Un exemplu este un amestec de ulei sau de benzină cu apă. Cele două lichide sînt insolubile unul în celălalt. Introduse în acelaşi vas ele formează două straturi, separate printr-o suprafaţă vizibilă. Pentru separarea lor ne servim de o pîlnie de separare, a cărei funcţionare este uşor de înţeles din figura 1.

Un alt caz este acela cînd una din faze este lichidă şi cealaltă solidă. În multe reacţii chimice, avînd loc într-un lichid, se formează o substanţă solidă, un aşa-numit *precipitat*, dispersat în lichid. Amestecul acesta este numit *suspensie*. La şedere, particulele de precipitat se depun la fundul vasului în care s-au format, fiind acoperite de lichid. Un mod de a separa cele două faze este de a scurge lichidul. Operaţia se numeşte *decantare* (fig. 2).

Decantarea este întotdeauna o operaţie imperfectă căci o parte din lichid rămîne în precipitat. Mult mai eficace este *filtrarea*. Aceasta constă în tre-

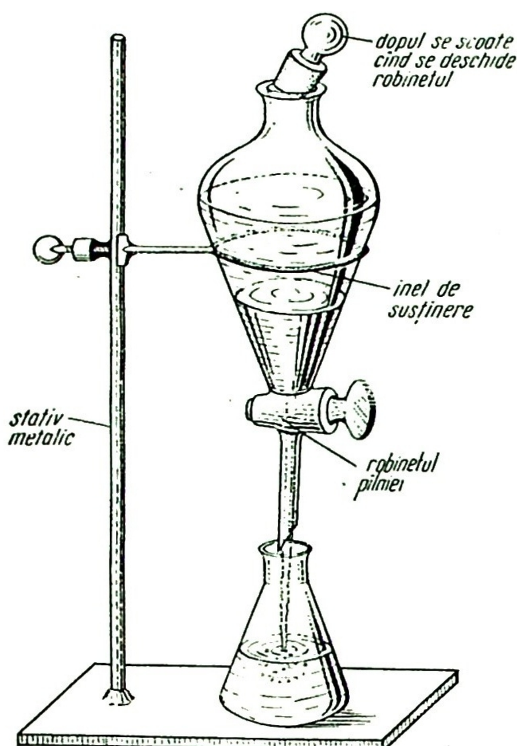


Fig. 1. Pîlnie de separare.

cerea amestecului printr-un *filtru*, care reține precipitatul sau substanța solidă însă este străbătut de lichid. Există nenumărate tipuri de aparate de filtrare, diferind prin dimensiunile lor, natura materialului și mărimea porilor filtrului, prin folosirea de vid sau presiune pentru a grăbi filtrarea.

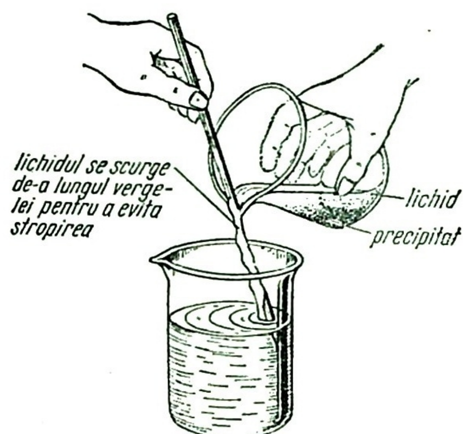


Fig. 2. Decantarea.

In figura 3 se descrie cel mai simplu dispozitiv de filtrare, mult folosit în laborator.

Un alt dispozitiv, mult utilizat, este cel de filtrare sub presiune redusă. Hîrtia de filtru, de formă circulară, se aplică peste placa găurită a filtrului de porțelan sau sticlă, fixat, cu o garnitură de cauciuc, peste vasul de filtrare, din care se suge aerul cu o pompă (fig. 4).

După filtrare, precipitatul se spală cu un solvent în care nu se dizolvă (fig. 5).

Din amestecurile de substanțe solide, componentele se izolează prin *cristalizare*. Întîi se caută, prin încercări succesive cu cantități mici de amestec, solventul cel mai potrivit. Soluția obținută se filtrează de reziduurile insolubile, apoi se lasă într-un cristalizor (fig. 6) să se evapore pînă la un anumit punct. Cristalele depuse se izolează prin filtrare. Filtratul rămas se evaporă uneori în continuare, obținîndu-se noi cristale, de obicei mai puțin pure.

Un alt procedeu, utilizat mai des, folosește un solvent în care substanța este mai solubilă la cald decît la rece. Soluția concentrată, caldă, se fil-

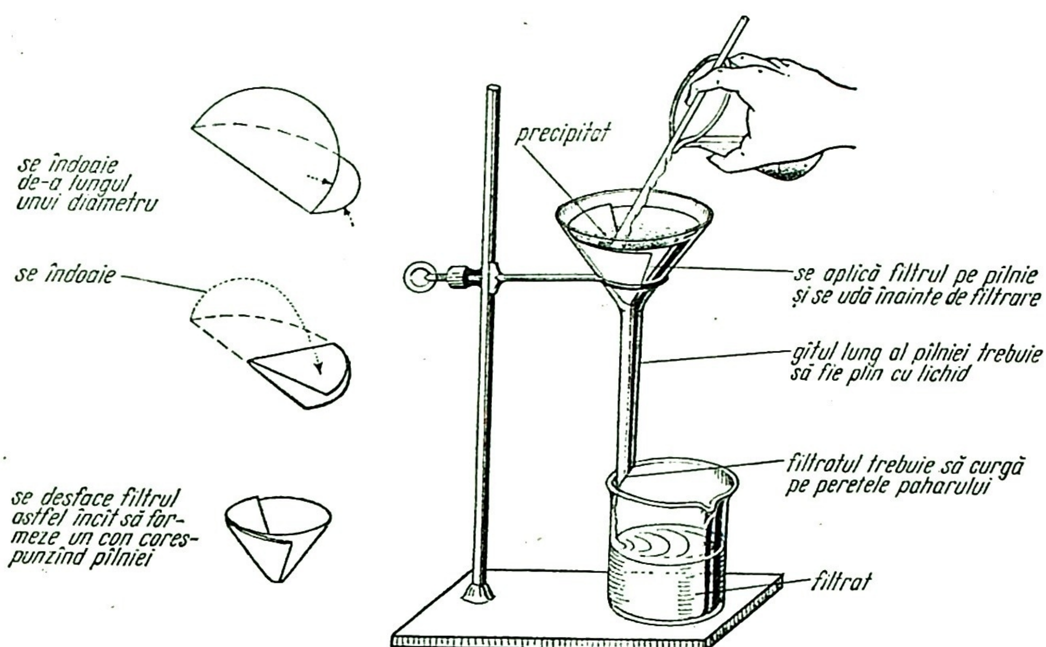


Fig. 3. Operațiile unei filtrări în laborator, prin hîrtie de filtru.

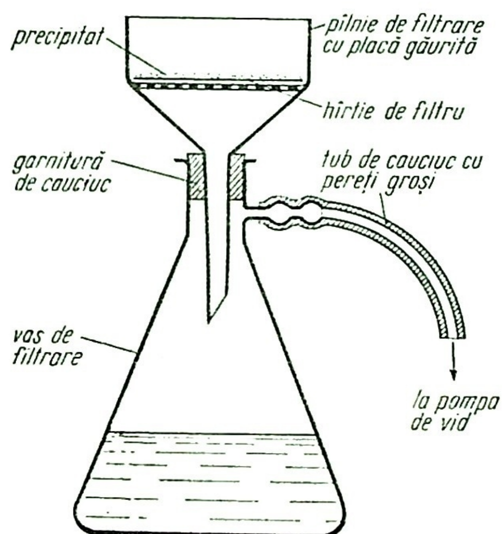


Fig. 4. Dispozitiv de filtrare sub presiune redusă.

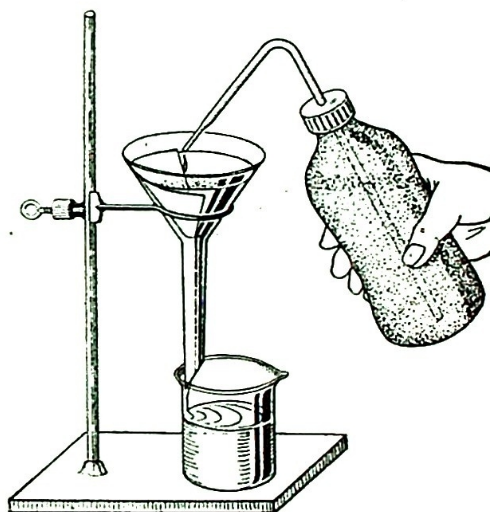
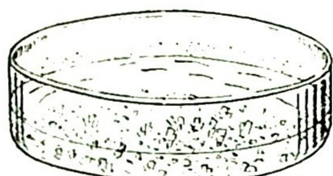


Fig. 5. Spălarea precipitatului cu apă, dintr-un stropitor. (Se folosește un vas de polietilenă, avînd fixat în dop un tub de sticlă, îndoit și efilat. Lichidul iese prin presarea ușoară a pereților flexibili ai vasului.)

trează pentru a se îndepărta componentele greu solubile. La răcire, substanța se depune cristalizată. Cristalele sînt cu atît mai mari și mai bine formate cu cît soluția s-a răcit mai încet. După răcire cristalele se izolează prin filtrare. Filtratul conține acele componente ale amestecului care sînt mai solubile decît substanța care a cristalizat. Dacă filtratul conține o a doua substanță care ne interesează, aceasta poate fi izolată fie prin evaporare într-un cristalizor, fie prin îndepărtarea completă a solventului și repetarea cristalizării din același solvent sau din altul. Operația se numește *cristalizare fracționată*.


Fig. 6. Cristalizor.

Amestecurile se topesc la temperaturi diferite, de obicei mai joase, decît substanțele pure. Prin determinarea punctului de topire ne asigurăm dacă substanța cristalizată obținută este pură. În caz contrar, cristalizarea se repetă pînă ce punctul de topire nu mai variază, adică pînă se atinge punctul de topire al substanței pure.

Lichidele se separă, sau se purifică, prin *distilare*. Un aparat de distilare simplu este redat în figura 7. Prin încălzire, lichidul este transformat în vapori, care sînt condensați apoi într-un răcitor. Distilatul se culege într-un vas, la capătul răcitorului. Termometrul introdus în vapori servește la măsurarea temperaturii de fierbere a substanței sau a amestecului.

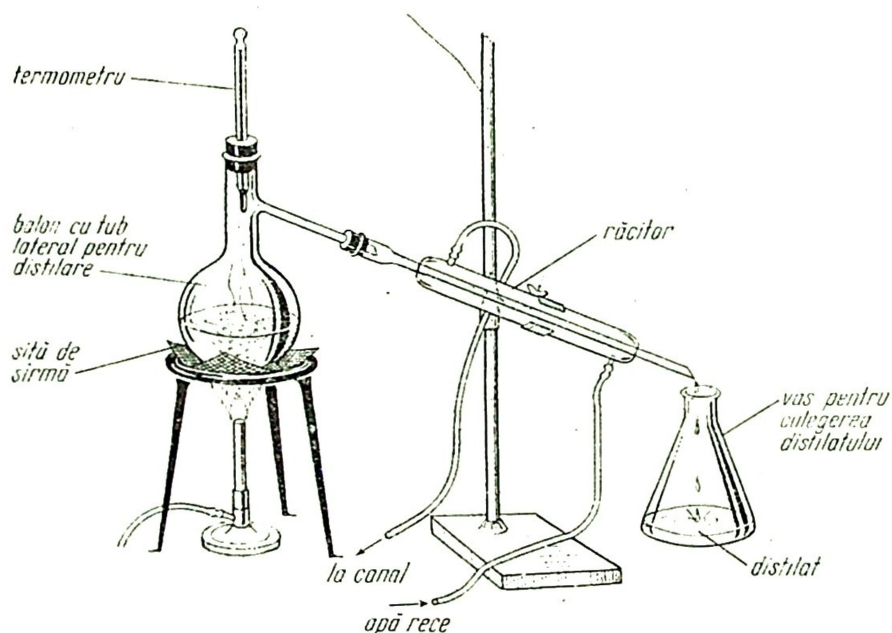


Fig. 7. Instalație de distilare în laborator.

Componentele mai volatile ale amestecului (cele care fierb la temperatură mai joasă) distilă întîi. De aceea se culege întîi un așa-numit *cap de distilare*. Apoi se schimbă vasul pentru culegerea *distilatului* și se distilă substanța. În balonul de distilare rămîne un *reziduu*, conținînd componentele mai puțin volatile ale amestecului. Dacă amestecul conține două sau mai multe lichide volatile, acestea se culeg în vase de distilare separate. Operația se numește *distilare fracționată*. Astfel, un amestec de alcool și apă, cum este vinul, începe să fiarbă la aproximativ 80° și apoi temperatura se urcă progresiv pînă la 100°. Alcoolul pur fierbe la 78°. Pentru a obține alcool curat, prima fracțiune culeasă se redistilă, pînă se obține alcool (aproape) pur, fierbînd la 78°.

Puritatea unei substanțe este o noțiune relativă. O substanță absolut pură, care să nu conțină nici o urmă de substanță străină, nu se poate prepara. În practică, atunci cînd spunem despre o substanță că este pură, înțelegem că are o proporție de impurități suficient de redusă pentru a nu modifica proprietățile dorite ale substanței.

Pentru multe scopuri o substanță de puritate 99% este considerată pură. Alteori se cere o puritate mult mai mare. Cuprul folosit drept conductor electric trebuie să fie de puritate 99,9%, căci urmele de impurități fac să scadă conductibilitatea electrică. Siliciul din care se fabrică semiconductorii trebuie să fie încă și mai pur.

EXPERIENȚE. *a.* Se separă un amestec de ulei și apă folosind pîlnia de separare (vezi fig. 1). Ce se întîmplă dacă dopul pîlniei nu este scos atunci cînd deschidem robinetul?

b. Se prepară o suspensie de hidroxid de magneziu, $Mg(OH)_2$, sau hidroxid de aluminiu, $Al(OH)_3$, amestecînd într-un pahar o soluție diluată dintr-o sare de magneziu sau de aluminiu (de exemplu sulfat) cu o soluție diluată de amoniac. Se lasă să se depună precipitatul, apoi se decantează, așa cum este indicat în figura 2.

c. Se filtrează prin filtrul conic (vezi fig. 3) o suspensie preparată ca la punctul *b*.

d. Se filtrează sub presiune redusă (vezi fig. 4) o suspensie preparată ca la experiența de la punctul *b*. Care dintre cele trei operații de separare a suspensiei vi se pare mai avantajoasă? De ce?

e. Separarea sulfatului de cupru din soluție apoasă, prin cristalizare. Se prepară la rece o soluție de sulfat de cupru în apă. Se concentrează soluția, fie lăsînd-o cîteva zile să se evapore într-un cristalizor, fie prin fierbere. Se filtrează cristalele formate (după răcirea soluției, în cazul concentrării prin fierbere).

f. Se separă alcool din vin prin distilare fracționată (vezi figura 7).

EXERCIȚII *

1. *a.* Un amestec de gheață și apă este omogen?
   b. Dar o soluție de zahăr în apă?
2. Dați exemple de cazuri în care un amestec eterogen devine omogen
3. Dați exemple de cazuri în care un amestec omogen devine eterogen
4. Dați exemple de alte materiale decît cele menționate în prezentul capitol.

---

* Vezi soluțiile exercițiilor la pagina 304.

5. *a*. Dacă se răcește apa la 0°, se formează cristale de gheață.

b. Dacă se pune puțin zahăr în apă și se amestecă un timp, zahărul dispare.

c. Dacă aprindem o bucată de cărbune, ea arde degajînd fum și gaze; rămîne cenușa.

Arătați care dintre fenomenele descrise mai sus sînt fenomene fizice și care sînt fenomene chimice.

6. Cît cîntărește un bloc de marmură de formă cubică, cu muchia de 0,8 m, dacă densitatea marmurei este de 2,7 g/cm³?

7. Să se calculeze densitatea petrolului brut știind că 10 litri cîntăresc 8 kg, la 20°C.

8. Într-o sticlă de 1 l se introduc succesiv cîte 100 ml de petrol, apă și mercur. Cîte faze se separă?

9. Cîte faze sînt într-un amestec de nisip și pilitură de fer?

10. Cîte faze și cîte substanțe se găsesc într-un amestec de apă, gheață și nisip?

11. Cum se poate separa în componente un amestec de nisip și sare?

CAPITOLUL II

STRUCTURA ATOMULUI

Atomii — componente ale substanţelor. Cercetarea amănunţită şi multilaterală a substanţelor a arătat că acestea sînt alcătuite din particule foarte mici, numite *atomi*. De existenţa atomilor nu putem lua cunoştinţă direct cu ajutorul organelor de simţ, deoarece dimensiunile lor sînt extrem de reduse, iar proprietăţile atomilor individuali imperceptibile. Numeroase experienţe, efectuate cu ajutorul aparatelor, au arătat însă în mod neîndoios că substanţele sînt constituite din atomi.

Atomii nu sînt toţi identici. Diamantul, de exemplu, este compus din atomi de un anumit tip, iar mercurul din atomi de alt tip. Dacă toţi atomii ar fi la fel, nu ar exista o varietate atît de mare de substanţe, deosebite uneori atît de mult prin proprietăţile lor.

Există şi cazuri în care două sau mai multe substanţe sînt alcătuite din atomi de aceeaşi natură şi totuşi au proprietăţi diferite (de exemplu diamantul şi grafitul). Aceasta se explică prin faptul că atomii se pot lega între ei în diferite moduri.

În sfîrşit, în alte cazuri deosebirile dintre substanţe decurg din faptul că atomii de diferite tipuri pot intra în compunerea substanţelor în proporţii diferite. O substanţă care conţine de pildă două feluri de atomi, anume în proporţie egală (1:1), este deosebită de substanţa care conţine aceleaşi feluri de atomi, însă în proporţie de 1:2. În general:

---

proprietăţile substanţelor *sînt determinate de natura şi proporţia atomilor care le compun, precum şi de modul cum aceştia sînt legaţi între ei, adică de* **structura substanţelor.**

Cunoaşterea substanţelor este deci legată de cunoaşterea atomilor. De aceea studiul chimici începe în mod necesar cu studiul atomilor.

Nucleu, electroni, protoni, neutroni. S-a crezut multă vreme, în mod greşit, că atomii sînt cele mai mici particule materiale posibile. Această părere este exprimată chiar în cuvîntul „atom", cuvînt ce derivă din limba

greacă și înseamnă „ce nu poate fi tăiat". În realitate, atomii sînt alcătuiți din particule mai mici.

Orice atom are în partea sa centrală un *nucleu*, care poartă sarcină electrică pozitivă. În jurul nucleului se rotesc, cu viteză foarte mare, niște particule cu sarcină negativă, numite *electroni* (fig. 8). Într-un atom neutru sarcina electrică a nucleului este egală ca mărime cu sarcina totală a electronilor. Electronul este notat simbolic cu e (sau e^-).



Fig. 8. Reprezentare schematică a unui atom.

Nucleul atomului, la rîndul lui, este alcătuit din particule mai simple: *protoni* și *neutroni*. Protonul, notat cu p, are o sarcină electrică pozitivă egală ca mărime cu cea a unui electron, însă de semn contrar. Neutronul (simbol n) este, așa cum arată și numele lui, neutru din punct de vedere electric. Aceasta înseamnă că mărimea sarcinii electrice a nucleului (sarcină nucleară) este determinată doar de numărul de protoni.

La scară atomică, se consideră ca unitate de sarcină negativă sarcina electronului (—1), iar ca unitate de sarcină pozitivă sarcina protonului (+1). Așadar, putem spune că un nucleu care conține un proton are sarcina +1, altul cu 2 protoni are sarcina +2 sau, în general, că sarcina nucleară este egală cu numărul de protoni din nucleu.

După cum am văzut mai sus, într-un atom neutru sarcina pozitivă a nucleului este compensată de sarcina negativă a electronilor. Cum un proton și un electron au sarcini egale ca mărime, rezultă că numărul de protoni din nucleu trebuie să fie egal cu numărul de electroni ce se rotesc în jurul nucleului.

Protonul și neutronul au mase aproximativ egale. Aceste particule sînt însă mult mai grele (de circa 1840 ori) decît electronul. Din această cauză, masa unui atom este concentrată aproape în întregime în nucleu. Pentru scopurile obișnuite ale chimiei, se poate considera că masa unui atom nu se modifică practic dacă el primește ori cedează unul sau mai mulți electroni.

Cunoștințele noastre despre modul în care sînt orînduiți protonii și neutronii în interiorul nucleului sînt foarte sărace. De asemenea nu se cunoaște natura forțelor care mențin aceste particule în nucleu (forțe nucleare). Domeniile acestea sînt astăzi intens cercetate. Se știe totuși, din experiență, că aceste forțe sînt foarte mari, mult mai mari decît forțele de atracție dintre electroni și nucleu. În procesele de transformare a nucleelor, cum sînt cele care au loc în reactoarele nucleare, se degajă de aceea cantități foarte mari de energie.

Mult mai bogate și mai bine înțelese sînt datele referitoare la felul în care sînt orînduiți electronii în jurul nucleului. Acest subiect va fi de aceea tratat amănunțit în capitolul următor.

În afară de particulele întîlnite pînă acum, electroni, protoni, neutroni, există și alte particule simple, pozitroni, mezoni, neutrino și

altele, care apar în cursul transformărilor nucleelor. Toate aceste particule se numesc *particule elementare*. Cu studiul lor se ocupă fizica nucleară.

Elemente. S-a arătat mai înainte că substanțele sînt compuse din diferite feluri de atomi. Vom preciza acum modul în care se deosebesc între ele aceste specii de atomi.

Cercetarea proprietăților și structurii substanțelor a arătat că proprietățile lor chimice depind de *numărul de electroni* pe care îi posedă atomii. De exemplu, o substanță compusă din atomi care au cîte doi electroni are cu totul alte proprietăți decît o substanță ai cărei atomi posedă trei electroni. Numărul de electroni ar părea deci un criteriu de clasificare a atomilor, care ar fi convenabil pentru scopurile chimiei. În realitate, folosirea unui astfel de criteriu ar fi îngreuiată de faptul că atomii cedează sau primesc electroni, în cursul reacțiilor chimice. Mai înainte (pag. 22) am stabilit însă că numărul de electroni dintr-un atom neutru este egal cu *numărul de protoni din nucleu*. Ori, acesta din urmă nu se modifică în timpul reacțiilor chimice. Așadar, atomii se pot clasifica în funcție de numărul de protoni din nucleu (egal cu mărimea sarcinii nucleare). Acest număr, important pentru identificarea unui atom, se notează cu *Z* și este numit *număr atomic*. Deci:

---

numărul atomic (Z) *este egal cu numărul de protoni din nucleu (sarcina nucleară).*

Conform clasificării după numărul atomic, atomii sînt împărțiți în categorii numite *elemente chimice* sau, pe scurt, *elemente*. Așadar:

---

un **element** *este o specie de atomi cu aceeași sarcină nucleară (același număr de protoni în nucleu, sau același număr atomic* **Z***).*

Fiecare element poartă o denumire proprie, însă poate fi desemnat, în mod prescurtat, printr-un *simbol* (numit și *simbol chimic*) care are uz internațional (vezi tabelul 1). Acest simbol se compune dintr-o literă sau două ale denumirii latine sau grecești a elementului.

Atomii cei mai simpli sînt cei ai elementului numit *hidrogen* (simbol H). Nucleul atomului de hidrogen este constituit doar dintr-un proton, în jurul căruia se rotește un electron. Sarcina nucleară a hidrogenului este deci +1, iar numărul atomic *Z* este 1 (vezi fig. 9).

Elementul cu număr atomic $Z=2$ (și sarcină nucleară +2) se numește *heliu* (simbol He), cel cu număr atomic $Z=3$ este *litiul* (simbol Li) etc. Pînă în prezent se cunosc în total 104 elemente, avînd nuclee cu sarcini pozitive variind de la +1 la +104 și, în stare de atomi neutri, un număr

Tabelul 1

Elementele chimice

Număr atomic (Z)	Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Denumire	Simbol
1	Hidrogen	H	53	Iod	I
2	Heliu	He	54	Xenon	Xe
3	Litiu	Li	55	Cesiu	Cs
4	Beriliu	Be	56	Bariu	Ba
5	Bor	B	57	Lantan	La
6	Carbon	C	58	Ceriu	Ce
7	Azot	N	59	Praseodim	Pr
8	Oxigen	O	60	Neodim	Nd
9	Fluor	F	61	Prometiu	Pm
10	Neon	Ne	62	Samariu	Sm
11	Sodiu	Na	63	Europiu	Eu
12	Magneziu	Mg	64	Gadoliniu	Gd
13	Aluminiu	Al	65	Terbiu	Tb
14	Siliciu	Si	66	Disprosiu	Dy
15	Fosfor	P	67	Holmiu	Ho
16	Sulf	S	68	Erbiu	Er
17	Clor	Cl	69	Tuliu	Tm
18	Argon	Ar	70	Yterbiu	Yb
19	Potasiu	K	71	Lutețiu	Lu
20	Calciu	Ca	72	Hafniu	Hf
21	Scandiu	Sc	73	Tantal	Ta
22	Titan	Ti	74	Wolfram	W
23	Vanadiu	V	75	Reniu	Re
24	Crom	Cr	76	Osmiu	Os
25	Mangan	Mn	77	Iridiu	Ir
26	Fer	Fe	78	Platină	Pt
27	Cobalt	Co	79	Aur	Au
28	Nichel	Ni	80	Mercur	Hg
29	Cupru	Cu	81	Taliu	Tl
30	Zinc	Zn	82	Plumb	Pb
31	Galiu	Ga	83	Bismut	Bi
32	Germaniu	Ge	84	Poloniu	Po
33	Arsen	As	85	Astatin	At
34	Seleniu	Se	86	Radon	Rn
35	Brom	Br	87	Franciu	Fr
36	Kripton	Kr	88	Radiu	Ra
37	Rubidiu	Rb	89	Actiniu	Ac
38	Stronțiu	Sr	90	Toriu	Th
39	Ytriu	Y	91	Protactiniu	Pa
40	Zirconiu	Zr	92	Uraniu	U
41	Niobiu	Nb	93	Neptuniu	Np
42	Molibden	Mo	94	Plutoniu	Pu
43	Technețiu	Tc	95	Americiu	Am
44	Ruteniu	Ru	96	Curiu	Cm
45	Rodiu	Rh	97	Berkeliu	Bk
46	Paladiu	Pd	98	Californiu	Cf
47	Argint	Ag	99	Einsteiniu	Es
48	Cadmiu	Cd	100	Fermiu	Fm
49	Indiu	In	101	Mendeleviu	Md
50	Staniu	Sn	102	Nobeliu	No
51	Antimoniu	Sb	103	Lawrenciu	Lw
52	Telur	Te			

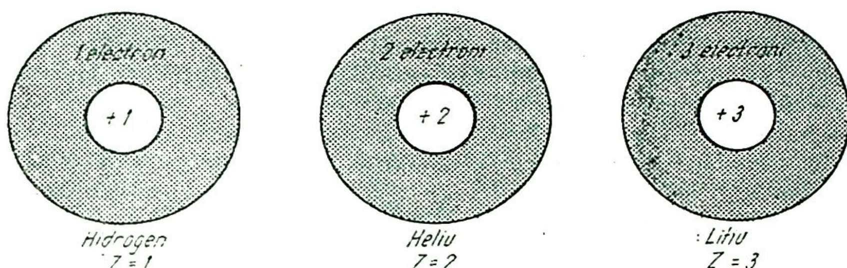


Fig. 9. Reprezentare schematică a atomilor de hidrogen, heliu şi litiu.

de electroni egal cu sarcina nucleară. Nu toate aceste elemente se găsesc în natură; 14 dintre ele au fost obţinute pe cale artificială, în laboratoare de fizică nucleară. (Pentru elementul cu $Z = 104$, obţinut recent, nu s-a hotărît încă denumirea oficială.)

Ioni. Am văzut mai înainte că într-un atom neutru sarcina pozitivă a nucleului este compensată de sarcina negativă a electronilor. Există însă şi atomi în care cele două sarcini nu se echilibrează, deoarece numărul de electroni este mai mare sau este mai mic decît numărul de protoni din nucleu. În ansamblu, aceşti atomi sînt încărcaţi deci cu sarcină electrică. Ei sînt numiţi *ioni.*

Se numesc **ioni** *atomii în care numărul de electroni este diferit de numărul de protoni din nucleu (atomi care poartă sarcină electrică).*

Dacă sarcina electronilor este mai mică decît sarcina nucleului, ionul este încărcat cu sarcină pozitivă şi se numeşte de aceea *ion pozitiv.* Într-un ion cu sarcină negativă, un *ion negativ,* numărul electronilor depăşeşte pe cel al protonilor.

Un ion se notează cu simbolul chimic al atomului însoţit de un indice superior care arată semnul şi mărimea sarcinii ionului. Mărimea sarcinii unui ion este evident egală cu diferenţa dintre numărul de protoni din nucleu (numărul atomic Z) şi numărul de electroni. Astfel, F^- reprezintă un ion de fluor ($Z = 9$) care are 10 electroni, Be^{2+} este un ion de beriliu ($Z = 4$) cu 2 electroni. Altfel spus, sarcina ionilor pozitivi este egală cu numărul de electroni cedaţi de atomul neutru, iar sarcina ionilor negativi este egală cu numărul de electroni primiţi de atomul neutru.

Substanţe elementare şi combinaţii chimice. În sensul folosit pînă acum, cuvîntul „element" nu desemnează o substanţă, ci doar o specie de atomi cu un anumit număr de protoni în nucleu, indiferent de numărul de electroni care se rotesc în jurul nucleului. Numai în atomul *neutru* numărul de electroni este egal cu numărul de protoni. Atomul poate însă să nu fie neutru, fără să-şi piardă prin aceasta identitatea sa de element. De

exemplu, atomul neutru de sodiu, Na, şi ionul de sodiu, Na^+, reprezintă amîndoi acelaşi element (elementul sodiu, $Z = 11$), deşi fiecare din ei intră în compunerea unor substanţe deosebite.

Dintr-o imperfecţie a limbajului chimic, cuvîntul „element" este folosit însă şi pentru a desemna o *substanţă*, şi anume o substanţă ai cărei atomi au aceeaşi sarcină nucleară. În acest caz un sinonim mai indicat este acela de *substanţă elementară*. Aşadar:

un **element** (*o* **substanţă elementară**) *este o substanţă alcătuită din atomi cu aceeaşi sarcină nucleară (acelaşi număr atomic Z).*

Astfel de substanţe sînt, de exemplu, diamantul, fosforul alb şi cel roşu, oxigenul şi azotul din aer etc.

Dacă vrem să precizăm faptul că numele elementului este folosit în sens de substanţă şi nu de specie de atomi, putem utiliza denumiri ca: oxigen elementar, azot elementar, fosfor elementar etc.

În afară de substanţele elementare există, bineînţeles, un număr mult mai mare de substanţe care sînt alcătuite din atomi diferiţi. Acestea sînt denumite *combinaţii chimice* (sau *compuşi chimici*). Deci:

o **combinaţie chimică** *(un* **compus chimic***) este o substanţă alcătuită din atomi cu sarcini nucleare deosebite.*

Substanţele pot fi deci clasificate în substanţe elementare (elemente) şi combinaţii chimice (compuşi chimici). Cum chimia este ştiinţa despre substanţe, putem acum să mai dăm o definiţie a acestei ştiinţe:

chimia *este ştiinţa care studiază structura, proprietăţile şi transformările reciproce ale elementelor şi combinaţiilor chimice.*

Izotopi. Deşi au sarcină nucleară identică, atomii aceluiaşi element se pot deosebi între ei, şi anume printr-un număr diferit de neutroni în nucleu. Să ne reamintim că particulele grele, care determină aproape toată masa atomului, sînt protonii şi neutronii. Ştim de asemenea că masa unui proton este egală cu masa unui neutron. Aceasta înseamnă că atomii care au în nucleu acelaşi număr de protoni, însă diferă prin numărul de neutroni, vor avea mase diferite, deşi ei reprezintă acelaşi element.

Hidrogenul din natură este constituit în cea mai mare parte din atomi al căror nucleu este format dintr-o singură particulă grea, un proton; ei

sînt numiți, de aceea, atomi de *hidrogen-1*. Amestecați cu aceștia se mai găsesc însă, în proporție foarte mică (0,016%), unii atomi care conțin în nucleu și un neutron, alături de proton, deci două particule grele.

Acești atomi, numiți *hidrogen-2* sau *deuteriu*, au în consecință o masă de două ori mai mare. Cele două feluri de atomi, cu același număr de protoni (și deci aceeași sarcină nucleară și același număr atomic Z), dar cu număr diferit de neutroni (și deci mase diferite), se numesc *izotopi*. În general:

se numesc **izotopi** *speciile de atomi cu aceleași sarcini nucleare, dar cu mase diferite (același număr de protoni, dar număr diferit de neutroni).*

În afară de cei doi izotopi menționați, hidrogenul mai are și un al treilea izotop, numit *tritiu*. Acesta este instabil și nu există în natură, însă poate fi produs artificial. Nucleul lui se compune din doi neutroni și un proton, adică în total din trei particule grele. Masa tritiului este deci de trei ori mai mare decît masa hidrogenului-1, care are o singură particulă grea (un proton).

Toți cei trei izotopi, hidrogen-1, deuteriu și tritiu, constituie același element, numit hidrogen, deoarece au aceeași sarcină nucleară +1 și deci și un singur electron în atomul neutru (vezi fig. 10).

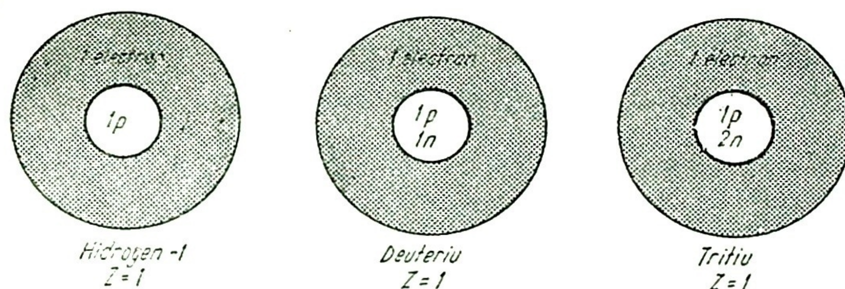


Fig. 10. Izotopii elementului hidrogen.

Un izotop este caracterizat prin numărul atomic Z și prin numărul de particule grele din nucleu (protoni și neutroni). Acesta din urmă este numit *număr de masă*.

Numărul de masă *este suma dintre numărul de protoni și numărul de neutroni din nucleu.*

Numărul de masă al hidrogenului-1 este deci 1, cel al deuteriului este 2, iar cel al tritiului este 3.

Un izotop este notat prescurtat prin simbolul elementului, în stînga căruia sînt scrise numărul atomic și numărul de masă, primul jos, iar al doilea sus. Izotopul elementului carbon care are 6 protoni și 6 neutroni în nucleu este deci notat cu $^{12}_{6}C$, cel cu 6 protoni și 7 neutroni $^{13}_{6}C$, iar cel cu 6 protoni și 8 neutroni $^{14}_{6}C$. De multe ori numărul atomic este omis, deoarece simbolul elementului îl indică fără echivoc. (După cum se știe, fiecare element are un număr atomic propriu, care îl caracterizează.) Cei trei izotopi ai carbonului se pot deci scrie ^{12}C, ^{13}C și ^{14}C, iar izotopii hidrogenului ^{1}H, ^{2}H și ^{3}H. În mod excepțional, pentru izotopii grei ai hidrogenului se utilizează adeseori simboluri proprii: D pentru deuteriu și T pentru tritiu.

Majoritatea elementelor din natură sînt amestecuri de izotopi. Oxigenul este un amestec de trei izotopi, clorul este un amestec de doi izotopi, staniul are zece izotopi etc.

Diferiții izotopi ai unui element au aceleași proprietăți fizice și chimice (sau mai exact diferă extrem de puțin în ceea ce privește proprietățile lor). De aceea separarea unui amestec natural de izotopi (element), în izotopii puri care îl compun, nu reușește decît relativ greu, prin metode speciale.

Masa atomică. Pînă acum ne-am referit la masele atomilor, comparîndu-le doar unele cu altele, fără să folosim unitățile obișnuite de masă: gramul, kilogramul. Să vedem care ar fi valorile maselor atomilor exprimate într-una din aceste unități, de exemplu în grame. Masa atomului de hidrogen este de 0,000000000000000000000001673 g, sau, altfel scris, $1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g. Masa atomului de aur (unul dintre cei mai grei atomi) este de 0,0000000000000000000003269 g $= 3{,}269 \cdot 10^{-22}$ g. Într-adevăr, nu ar fi fost de loc convenabil să folosim astfel de numere!

Cînd ne-am referit mai înainte la masa atomului de tritiu, am exprimat-o în funcție de masa atomului de hidrogen-1, spunînd că este de trei ori mai mare decît aceasta. Pe un astfel de principiu relativ se bazează exprimarea masei la scară atomică.

Ca masă de comparație s-a ales a 12-a parte din masa atomului de carbon care are nucleul format din 6 protoni și 6 neutroni, adică izotopul ^{12}C. (Alegerea acestui etalon s-a făcut din motive de ordin practic.) Atomului ^{12}C i s-a atribuit deci în mod arbitrar masa 12,000. În funcție de această unitate se determină *masa atomică relativă* (pe scurt, *masa atomică*).

Masa atomică *este numărul care arată de cîte ori masa unui atom este mai mare decît a 12-a parte din masa atomului* ^{12}C.

Unitatea de masă bazată pe izotopul ^{12}C este folosită și pentru a exprima masele relative ale particulelor elementare.

Masele atomice ale elementelor au valori fracționare. Tabelul 2 prezintă o listă de mase atomice ale principalelor elemente, cu valori rotunjite la numere întregi.

Tabelul 2

Masele atomice ale unor elemente mai importante

Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică[1]	Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică[1]
Aluminiu	Al	13	27	Iod	I	53	127
Antimoniu	Sb	51	122	Kripton	Kr	36	84
Argint	Ag	47	108	Litiu	Li	3	7
Argon	Ar	18	40	Magneziu	Mg	12	24
Arsen	As	33	75	Mangan	Mn	25	55
Aur	Au	79	197	Mercur	Hg	80	201
Azot	N	7	14	Molibden	Mo	42	96
Bariu	Ba	56	137	Neon	Ne	10	20
Beriliu	Be	4	9	Nichel	Ni	28	59
Bismut	Bi	83	209	Oxigen	O	8	16
Bor	B	5	11	Platină	Pt	78	195
Brom	Br	35	80	Plumb	Pb	82	207
Cadmiu	Cd	48	112	Potasiu	K	19	39
Calciu	Ca	20	40	Rubidiu	Rb	37	85
Carbon	C	6	12	Seleniu	Se	34	79
Cesiu	Cs	55	133	Siliciu	Si	14	28
Clor	Cl	17	35,5	Sodiu	Na	11	23
Cobalt	Co	27	59	Staniu	Sn	50	119
Crom	Cr	24	52	Stronțiu	Sr	38	88
Cupru	Cu	29	64	Sulf	S	16	32
Fer	Fe	26	56	Telur	Te	52	128
Fluor	F	9	19	Titan	Ti	22	48
Fosfor	P	15	31	Uraniu	U	92	238
Germaniu	Ge	32	73	Xenon	Xe	54	131
Heliu	He	2	4	Zinc	Zn	30	65
Hidrogen	H	1	1				

În mod surprinzător, s-a constatat experimental că masa unui atom oarecare nu este exact egală cu suma maselor particulelor ce îl compun (protoni, neutroni și electroni), ci este puțin mai mică decît aceasta. Să calculăm masa unui atom, de pildă ^{12}C, însumînd masele particulelor elementare și să comparăm valoarea calculată cu cea experimentală.

Un atom ^{12}C este constituit din 6 protoni, 6 neutroni și 6 electroni. Cum un proton și un electron constituie un atom ^{1}H, vom scrie:

$$1 \text{ atom } ^{12}C = 6 \text{ atomi } ^{1}H + 6 \text{ neutroni}$$

Masa relativă a unui atom ^{1}H, determinată experimental cu mare precizie, este 1,007825 iar cea a unui neutron 1,008665 (valori exprimate, bineînțeles, în unități de masă atomică). Multiplicînd pe fiecare cu 6 și apoi adunînd rezultatele, obținem:

$$\begin{aligned} \text{masa a 6 atomi } ^{1}H &= 6{,}04695 \\ \text{masa a 6 neutroni} &= 6{,}05199 \\ \text{total} \quad & 12{,}09894 \end{aligned}$$

[1] Valori rotunjite.

Masa reală a atomului ^{12}C este însă 12,00000, adică cu 0,09894 mai mică decît cea calculată. Această neconcordanţă se explică prin faptul că la unirea protonilor şi neutronilor într-un nucleu se degajă cantităţi foarte mari de energie; fizica ne învaţă că energia aceasta rezultă prin transformarea unei fracţiuni din masa particulelor.

Energia produsă prin transformarea unei mase m este dată de relaţia:

$$E = mc^2$$

în care c reprezintă viteza luminii (300000 km/s $= 3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Să calculăm cu ajutorul acestei relaţii energia ce poate rezulta la transformarea unui gram de materie:

$$E = 1 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 9 \cdot 10^{20} \text{ erg} = 9 \cdot 10^{13} \text{ Joule} = 25 \text{ milioane kilowaţi-oră } (2{,}5 \cdot 10^7 \text{ kWh})$$

Această energie ar putea asigura funcţionarea neîntreruptă a 10 becuri de 100 W timp de 2850 ani.

Din cauza scăderii de masă la unirea particulelor elementare, ca şi din cauza faptului că elementele din natură sînt amestecuri de izotopi (care au mase diferite), masele elementelor exprimate în unităţi atomice sînt numere fracţionare. Pentru calcule chimice aproximative se pot folosi valori rotunjite, cum sînt cele date în tabelul 2. Pentru calcule exacte, de exemplu în analize chimice, este necesar să se folosească valori mai precise.

Dimensiunile atomilor. În comparaţie cu obiectele uzuale care ne înconjoară, atomii sînt extrem de mici. Cel mai mic dintre atomi, atomul de hidrogen, are un diametru de aproximativ 1 Angström (1 Å). Alţi atomi au diametre puţin mai mari, ajungînd pînă la aproximativ 2,5 Å.

Un Angström este o unitate de măsură a lungimii, egală cu 10^{8} cm, sau $1/10^8$ cm, sau 1/100 000 000 cm. Dacă ne închipuim atomii de hidrogen ca nişte sfere cu diametrul de 1 Å şi dacă ar fi posibil să aşezăm atomii de hidrogen unul lîngă altul, ne-ar trebui 100 000 000 atomi spre a acoperi un segment de 1 cm. Într-un cub cu latura de 1 cm (1 cm^3) ar încăpea $(10^8)^3 = 10^{24}$ atomi de hidrogen (fireşte, în ipoteza că nu rămîne spaţiu între atomi şi că aceştia nu se combină între ei). Nu este de mirare că obiecte atît de mici cum sînt atomii nu pot fi observate direct, nici chiar cu microscoapele cele mai puternice.

Chiar şi în comparaţie cu dimensiunea atît de redusă a atomului de hidrogen, cele două particule care compun acest atom sînt extraordinar de mici. Diametrul electronului este de $1{,}4 . 10^{-13}$ cm, iar al protonului circa $2 \cdot 10^{-13}$ cm. Fiecare din aceste particule are deci un diametru de circa 50 000 ori mai mic decît al atomului de hidrogen întreg.

Pentru a ne da seama de semnificaţia acestor cifre, să ne închipuim atomul de hidrogen de 10^{15} ori mai mare decît este în realitate. Protonul ar fi, în cazul acesta, o sferă cu diametrul de 2 m, iar electronul o sferă cu diametrul de 1,4 m; distanţa dintre ele ar fi de circa 53 km. Dacă ne-am închipui protonul situat în Piaţa Palatului Republicii din Bucureşti, electronul s-ar mişca pe un cerc ce ar trece aproximativ prin Ploieşti, Urziceni, Giurgiu şi Titu. (De fapt această comparaţie nu este tocmai corectă, fiindcă electronul nu se mişcă pe o orbită plană, aşa cum se mişcă de exemplu Pămîntul în jurul Soarelui, ci el efectuează în jurul protonului mişcări foarte rapide, într-un spaţiu avînd aproximativ forma unei sfere.

SCURT ISTORIC

Democrit, un filozof grec care a trăit în secolul al 5-lea şi al 4-lea î.e.n., a proclamat cel dintîi existenţa atomilor, ca cele mai simple componente ale materiei. Doctrina aceasta nu s-a putut impune la acea vreme, din lipsă de dovezi experimentale. Concepţia noastră actu-

ală despre structura materiei s-a dezvoltat încetul cu încetul, prin confruntarea multor observații, fapte și teorii, ale multor cercetători din diferite țări.

Existența atomilor a fost recunoscută, ca o necesitate logică pentru a explica combinarea elementelor în proporții definite, de către englezul John Dalton, în 1805. Interpretarea aceasta stă la baza întregii dezvoltări ulterioare a chimiei și indirect a fizicii.

Prezența electronilor în atomi era bănuită mai de mult, dar descoperirea lor o datorăm lui J.J. Thomson, în 1897. Experiențele celebre care au condus la descoperirea nucleelor atomilor au fost întreprinse de E. Rutherford, în 1903.

Primul model, încă imperfect, al atomului de hidrogen a fost propus de fizicianul danez Niels Bohr, în 1913.

Noțiunea de element, în sensul modern, datează de la Robert Boyle, din secolul al 17-lea. Pînă recent se definea elementul ca o substanță simplă care nu poate fi descompusă prin nici un mijloc în substanțe mai simple. O asemenea definiție este firește defectuoasă. Multe combinații au fost considerate în trecut ca elemente, fiindcă nu fuseseră încă descoperite reacțiile prin care ele sînt descompuse. De altfel se știe astăzi că atomii din care sînt compuse elementele sînt la rîndul lor alcătuiți din particule mai simple. Elementul a fost definit apoi ca o substanță compusă din atomi identici. Descoperirea izotopilor a dovedit că nici această definiție nu este valabilă. Singura definiție justă a elementului este cea bazată pe numărul atomic.

Scara maselor atomice actualmente în vigoare, cu unitatea bazată pe izotopul carbonului cu numărul de masă 12, a fost introdusă prin convenție internațională în anul 1961.

EXERCIȚII*

1. Ce importanță are pentru chimie studierea atomilor?

2. Prin ce se deosebesc între ei un proton, un neutron și un electron?

3. *a*. Scrieți simbolurile următoarelor elemente: hidrogen, litiu, bor, azot, fluor, aluminiu, sulf, iod, aur, uraniu.
b. Scrieți denumirile elementelor notate cu următoarele simboluri: He, C, O, Na, P, Cl, Ca, Ag, Hg.

4. Cîte procente reprezintă masa electronilor din atomul neutru de aur, raportată la masa acestui atom?

5. Explicați cele două înțelesuri ale cuvîntului „element“.

6. Care este diferența dintre o substanță elementară și o combinație chimică?

7. Care este numărul maxim de electroni pe care îi poate pierde un atom al elementului cu numărul atomic 3 ? Ce sarcină va avea nucleul rezultat?

8. Arătați cîți electroni au următorii ioni: *a*. F^-; *b*. Na^+; *c*. Al^{3+}; *d*. S^{2-}; *e*. Ca^{2+}; *f*. Br^-.

9. Cum se încadrează noțiunea de izotop în definiția elementului? Încercați să definiți mai exact noțiunea de element, spre a cuprinde și pe aceea de izotop.

* Pentru rezolvarea exercițiilor din cuprinsul manualului se vor folosi, unde va fi cazul, valorile maselor atomice din tabelul de la pag. 29.

10. Cîți protoni și cîți neutroni conțin următorii izotopi: *a.* ^{14}N, ^{15}N; *b.* ^{19}F; *c.* ^{35}Cl, ^{37}Cl; *d.* ^{234}U, ^{235}U, ^{238}U?

11. Ce deosebire există între numărul de masă și numărul atomic? Dar între numărul de masă și masa atomică?

12. Scrieți simbolurile izotopilor care au următoarea compoziție nucleară: *a.* $2p + 2n$; *b.* $8p + 10n$; *c.* $16p + 16n$; *d.* $26p + 28n$; *e.* $26p + 30n$; *f.* $82p + 126n$.

13. Arătați cîți electroni au atomii neutri ai următoarelor elemente: *a.* litiu; *b.* bor; *c.* azot; *d.* fluor; *e.* sodiu; *f.* sulf; *g.* argon.

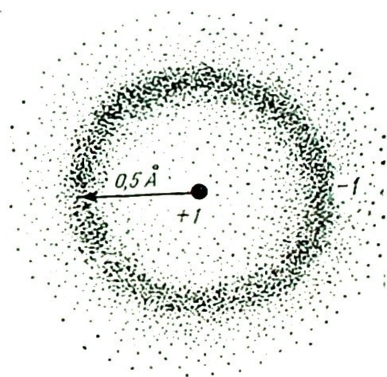
14. Elementul oxigen din natură are următoarea compoziție izotopică: 99,16% ^{16}O, 0,04% ^{17}O și 0,20% ^{18}O. După cum se vede, numerele de masă ale acestor izotopi sînt 16, 17 și 18. Totuși, masa atomică a oxigenului (măsurată exact) este mai mică decît 16, anume 15,99931. Cum se explică această aparentă anomalie?

CAPITOLUL III

ÎNVELIŞUL DE ELECTRONI AL ATOMILOR

Orbitali. Electronii unui atom se rotesc cu viteză foarte mare în jurul nucleului. Deşi mişcarea electronului este destul de dezordonată, totuşi el se deplasează în aşa fel încît în cea mai mare parte a timpului se găseşte într-o anumită regiune din jurul nucleului, numită *orbital*.

Cel mai simplu atom, atomul de hidrogen, are un singur electron. În cursa sa rapidă, neîncetată, electronul se poate apropia sau depărta mai mult sau mai puţin de nucleu, dar în majoritatea timpului el se menţine la o distanţă de aproximativ 0,5 Å de nucleu. Din acest motiv nu se poate indica exact care sînt limitele orbitalului, nici poziţia electronului la un moment dat, aşa precum nu putem indica exact înălţimea la care se termină atmosfera Pămîntului, nici locul în orice moment al fiecărei particule de oxigen sau azot din aer. Este mai corect a spune că electronul formează un *nor electronic*, cu formă aproximativ sferică, în jurul nucleului. Densitatea maximă a sarcinii negative a norului electronic se află distribuită pe o sferă, cu raza de aproximativ 0,5 Å, în al cărei centru se găseşte nucleul (fig. 11).



Norul electronic al atomului de hidrogen (electron în orbital *s*).

Există mai multe tipuri de orbitali, cu diferite forme geometrice. Orbitalul sferic, cum este cel în care se află electronul hidrogenului, este numit orbital *s*. În afară de orbitalul *s* mai există trei feluri de orbitali, notaţi cu literele *p*, *d* şi *f*.

În figura 12 este reprezentat un orbital *p*. După cum se vede, orbitalul *p* are doi lobi egali, situaţi de o parte de şi de cealaltă a nucleului. Orbitalii *d* şi *f* au forme mai complicate.

O caracteristică importantă a oricărui orbital este aceea că în el nu se pot găsi mai mult de doi electroni.

Straturi şi substraturi de electroni. Totalitatea electronilor ce se rotesc în jurul nucleului constituie aşa-numitul *înveliş de electroni* al atomului.

Electronii învelişului sînt grupaţi în *straturi de electroni*, notate cu numerele 1, 2, 3 etc. (sau, uneori, cu literele *K*, *L*, *M* etc.). Numerotarea straturilor se face dinspre nucleu spre exterior. Stratul cel mai apropiat de nucleu se notează cu 1 (sau *K*), stratul următor cu 2 (sau *L*) şi aşa mai departe (fig. 13).

Electronii care se găsesc în straturi diferite au energii diferite. Energia electronilor este cu atît mai mică cu cît stratul pe care ei se găsesc este mai apropiat de nucleu. În general, electronii tind să aibă energie cît mai mică,

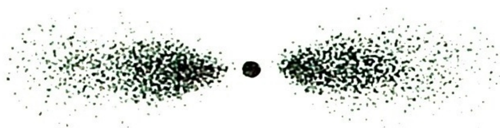


Fig. 12. Orbital *p*.

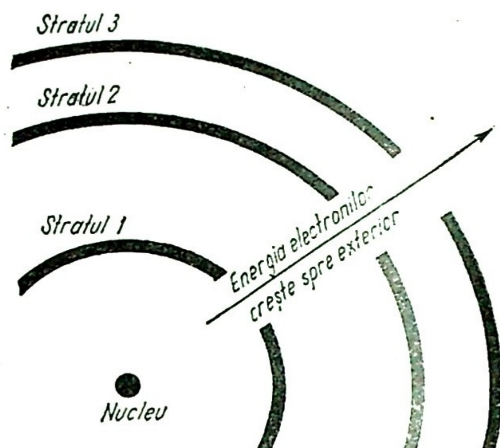


Fig. 13. Straturi de electroni într-un atom.

adică să ocupe straturi cît mai apropiate de nucleu. Această tendinţă este însă limitată de faptul că pe fiecare strat nu se poate găsi decît un anumit număr maxim de electroni.

Fiecare strat de electroni este la rîndul lui împărţit în *substraturi*. Un substrat este constituit din unul sau mai mulţi *orbitali de acelaşi tip*. După cum am văzut, există patru tipuri de orbitali: *s*, *p*, *d* şi *f*. Aceasta înseamnă că într-un strat electronic pot exista cel mult patru feluri de substraturi (notate *s*, *p*, *d* şi *f*, ca şi orbitalii din care sînt formate).

Numărul maxim de orbitali dintr-un strat este bine determinat, şi anume:

într-un substrat *s* ....1 orbital *s*
într-un substrat *p* ....3 orbitali *p*
într-un substrat *d* ....5 orbitali *d*
într-un substrat *f* ....7 orbitali *f**

Un substrat oarecare se notează cu cifra care indică stratul de electroni din care el face parte, urmată de litera care arată tipul de orbitali din care este constituit. Astfel, de exemplu, notaţia 3*p* desemnează acel substrat din stratul electronic 3, care este format din orbitali *p*.

* Aceste numere se pot ţine minte uşor, fiind primele numere fără soţ din şirul numerelor naturale.

Fiecare substrat are un anumit nivel de energie. Intr-un strat, energia cea mai mică o au electronii din substratul *s*. In cazul celorlalte substraturi, energia creşte în ordinea *p*, *d*, *f*:

$$\xrightarrow{\text{energie}}$$
$$s\ p\ d\ f$$

Orbitalii care formează un substrat au energii egale. Ei se deosebesc însă prin orientarea lor în spaţiu. După cum s-a arătat mai înainte, într-un substrat *p* există trei orbitali *p*. Din cauza respingerii electronilor, aceştia tind să se aşeze astfel încît să fie cît mai depărtaţi unul de celălalt. Acest lucru se realizează cel mai bine dacă ei se orientează după direcţiile a trei axe perpendiculare (la intersecţia cărora se găseşte nucleul), aşa cum este arătat în figura 14 *a*. Intr-o reprezentare mai simplă (fig. 14 *b*), s-a desenat doar conturul care cuprinde cea mai mare parte din sarcina norului electronic.

Figura 15 prezintă schematic straturile de electroni, substraturile şi orbitalii. Cercurile mici reprezintă orbitali. Ele sînt desenate, de jos în sus, în ordinea creşterii energiei orbitalilor. Cercurile care se ating, aşezate la acelaşi nivel, figurează un anumit substrat. Cercurile care reprezintă substraturi de acelaşi tip (*s*, *p*, *d* şi *f*) au fost aliniate pe verticală. Orbitalii aceluiaşi strat de electroni sînt haşuraţi la fel.

Substraturile care au niveluri de energie apropiate (2*s* şi 2*p*, 3*s* şi 3*p*, 4*s*, 3*d* şi 4*p* etc.) au fost cuprinse între linii punctate. Acest mod de grupare a substraturilor ne interesează în mod deosebit, deoarece determină structura învelişului de electroni al elementelor şi, în ultimă instanţă, proprietăţile acestora.

Stratul 1, care este cel mai apropiat de nucleu, are energia cea mai joasă. El este constituit dintr-un singur orbital *s*. După cum am văzut mai înainte, într-un orbital nu se pot găsi decît cel mult doi electroni. Aceasta înseamnă că în stratul 1 se pot găsi maximum 2 electroni.

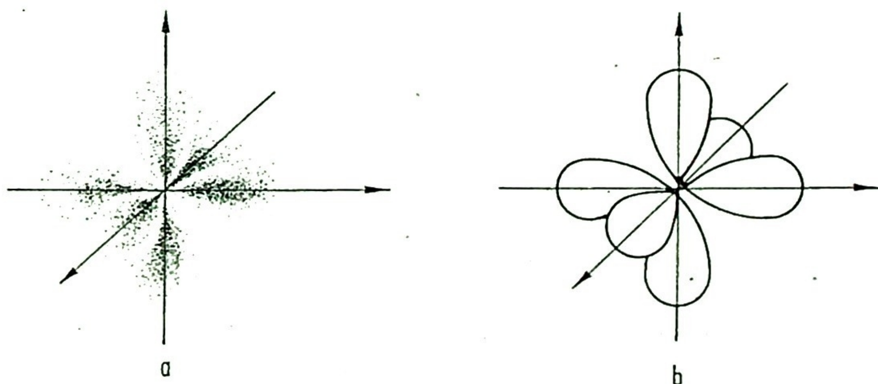


Fig. 14. Orbitalii unui substrat *p*.

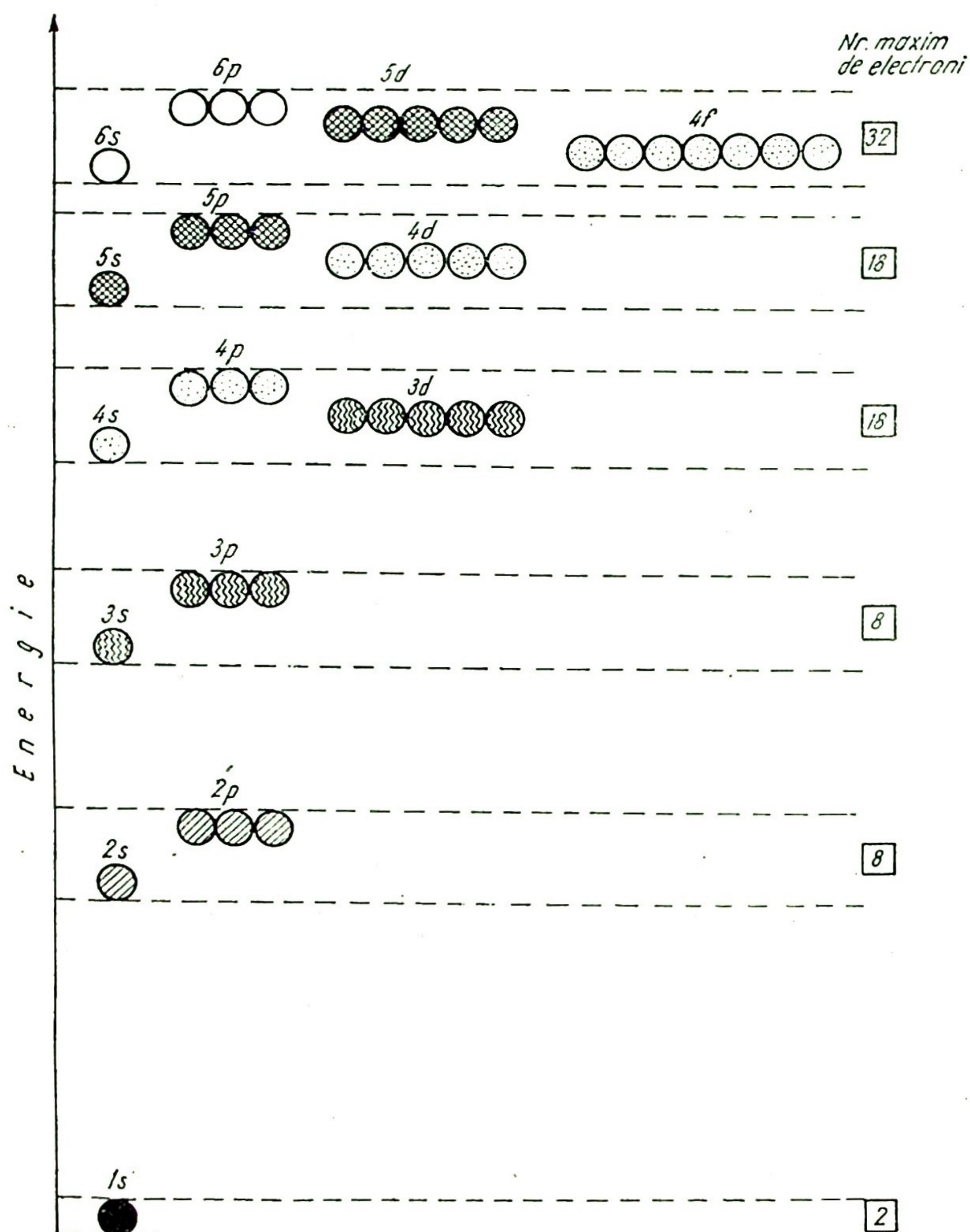


Fig. 15. Niveluri de energie relative ale orbitalilor atomici.

Stratul 2 conţine un substrat *s* şi un substrat *p*. Cum, într-un strat, orbitalii *p* au energie mai ridicată decît orbitalul *s*, cercurile mici reprezentînd orbitalii *p* sînt aşezate mai sus decît cerculeţul care simbolizează orbitalul *s*. În acest strat electronic, în care se găsesc patru orbitali, pot exista deci maximum $4 \times 2 = 8$ electroni.

Începînd cu stratul de electroni numărul 3 apare, pe lîngă straturile *s* şi *p*, şi substratul *d*. Un substrat *d* are însă energia mult mai mare decît cea a substraturilor *s* şi *p* din acelaşi strat de electroni. Ca nivel de energie, un substrat *d* se situează lîngă substraturile *s* şi *p* din stratul de electroni următor. Din cauza aceasta, al treilea grup de substraturi cu energie apropiată cuprinde doar un substrat *s* şi un substrat *p*; în el nu se pot găsi deci decît cel mult 8 electroni, ca şi în stratul al doilea.

În schimb, cel de-al patrulea grup de substraturi cu energie apropiată este format din substraturile 4*s* şi 4*p*, la care se adaugă substratul 3*d*. Cum în total există aici 9 orbitali (un orbital *s*, trei orbitali *p* şi cinci orbitali *d*), numărul maxim de electroni este de $9 \times 2 = 18$. Trebuie observat că nivelul de energie al substratului 3*d* este intermediar între 4*s* şi 4*p* (vezi fig. 15). În acelaşi timp vedem că stratul de electroni numărul 4 are (pe lîngă un substrat *d*) şi un substrat *f*. Energia acestuia este însă mai înaltă decît cea a substratului 6*s*.

În al cincilea grup de substraturi încadrat cu linie punctată situaţia este asemănătoare cu cea din grupul precedent. Aici se găsesc un substrat *s* şi unul *p* şi, de asemenea, un substrat *d* aparţinînd stratului de electroni inferior. Numărul maxim de electroni este deci 18.

Al şaselea grup este constituit din substraturile 6*s*, 6*p*, 5*d* şi 4*f*, adică din $1 + 3 + 5 + 7 = 16$ orbitali, pe care se pot afla, în total, maximum $16 \times 2 = 32$ electroni. Este bine să observăm că, din punct de vedere al nivelului de energie, cele patru substraturi sînt aşezate în ordinea: 6*s*, 4*f*, 5*d* şi 6*p*.

Ocuparea cu electroni a straturilor şi substraturilor. Cunoaştem acum modul în care sînt alcătuite în general straturile şi substraturile de electroni. În continuare vom urmări felul în care acestea sînt ocupate cu electroni la atomii diferitelor elemente. Pentru aceasta ne vom servi, ca şi pînă acum, de diagrama din figura 15.

Mai înainte trebuie să ne reamintim că elementele diferă între ele prin sarcina nucleară (care determină numărul atomic *Z*). Cum sarcina nucleară este egală cu numărul total de electroni din atomul neutru, putem spune că elementele diferă prin numărul de electroni. În acelaşi timp, trebuie să ţinem seama de două reguli importante menţionate mai înainte:

1. *electronii din jurul atomului tind să se aşeze pe niveluri de energie cît mai joase;*
2. *într-un orbital nu se pot afla decît cel mult doi electroni.*

Cel mai simplu element este, evident, cel care are un singur electron ($Z = 1$). El se numeşte, după cum se ştie, hidrogen. Electronul lui se găseşte în primul strat, în orbitalul 1*s*.

Elementul cu număr atomic 2, heliul, are doi electroni. Bineînţeles, amîndoi electronii se găsesc în orbitalul 1*s*, care are nivelul de energie cel mai coborît. Cum în primul strat nu există decît un singur orbital, în care încap doar doi electroni, rezultă că învelişul de electroni al heliului este complet ocupat. Cei doi electroni din stratul complet ocupat constituie aşa-numitul *dublet de electroni.*

În tabelul 3 se poate urmări modul în care se ocupă cu electroni învelişurile primelor 54 elemente. La capul tabelului substraturile au fost scrise în ordinea în care creşte energia lor (vezi fig. 15), deci în ordinea în care ele se ocupă cu electroni. Grupurile de substraturi cu energie apropiată sînt despărţite unele de celelalte prin linii verticale.

Toate elementele care urmează după heliu au primul strat ocupat complet (cu doi electroni). Începînd cu elementul cu număr atomic 3, litiul, se ocupă cu electroni stratul al doilea, şi anume întîi substratul *s* (la litiu şi beriliu), apoi substratul *p* pe care pot intra 6 electroni (la elementele de la bor la neon). Neonul are stratul al doilea completat cu 8 electroni. Aceştia constituie aşa-numitul *octet de electroni.*

Începînd cu elementul cu număr atomic 11, sodiul, se ocupă al treilea grup de substraturi cu energie apropiată, într-un mod similar cu stratul al doilea, căci şi el conţine de asemenea doar substrat *s* şi substrat *p*. (Fireşte, primele două straturi sînt complet ocupate cu 2 şi respectiv 8 electroni.) Se ajunge astfel la elementul argon, care ca şi neonul, are un octet complet.

Al patrulea grup de substraturi conţine trei substraturi: 4*s* pe care pot intra 2 electroni, 3*d* cu maximum 10 electroni şi 4*p* cu 6 electroni. Substraturile se ocupă în această ordine, astfel că se ajunge în final la un element, kriptonul, care are în exterior $2 + 10 + 6 = 18$ electroni. În mod asemănător se ocupă şi al cincilea grup de substraturi.

Elementele la care se ocupă un substrat *d*, aparţinînd unui strat electronic inferior, se numesc *elemente tranziţionale.* În tabelul 3 apar două serii de elemente tranziţionale. Prima dintre ele începe cu scandiul ($Z = 21$) şi se termină cu zincul ($Z = 30$), iar cea de a doua începe cu ytriul ($Z = 39$) şi se termină cu cadmiul ($Z = 48$). Fiecare dintre cele două serii cuprinde cîte 10 elemente, deoarece pe un substrat *d* pot intra pînă la 10 electroni.

Al şaselea grup de substraturi este alcătuit din patru substraturi. Prin ocuparea substratului *d* se formează şi aici o serie de elemente tranziţionale. Ocuparea substratului *f*, care are 7 orbitali, duce la o serie de 14 elemente numite *lantanide.* Substraturile sînt în întregime ocupate (cu 32 electroni) la elementul radon.

Al şaptelea grup de substraturi, care nu este complet ocupat (căci nu se cunosc decît 104 elemente), nu va fi discutat aici.

În concluzie, atomii fiecărui element se deosebesc de atomii elementului precedent (avînd un număr atomic mai mic cu o unitate) prin faptul că

Tabelul 3

Structura învelişurilor de electroni ale unor elemente

Z	Element	Grupul de substraturi cu energie apropiată care se ocupă	Substraturi										
			1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
1	Hidrogen	primul	1										
2	Heliu		2										
3	Litiu		2	1									
4	Beriliu		2	2									
5	Bor		2	2	1								
.	.	al doilea			.								
.	.				.								
.	.				.								
10	Neon		2	2	6								
11	Sodiu		2	2	6	1							
12	Magneziu		2	2	6	2							
13	Aluminiu		2	2	6	2	1						
.	.	al treilea					.						
.	.						.						
.	.						.						
18	Argon		2	2	6	2	6						
19	Potasiu		2	2	6	2	6	1					
20	Calciu		2	2	6	2	6	2					
21	Scandiu		2	2	6	2	6	2	1				
.	.								.				
.	.								.				
.	.	al patrulea							.				
30	Zinc		2	2	6	2	6	2	10				
31	Galiu		2	2	6	2	6	2	10	1			
.	.									.			
.	.									.			
.	.									.			
36	Kripton		2	2	6	2	6	2	10	6			
37	Rubidiu		2	2	6	2	6	2	10	6	1		
38	Stronţiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2		
39	Ytriu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	1	
.	.											.	
.	.	al cincilea										.	
48	Cadmiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	
49	Indiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	1
.	.												.
.	.												.
54	Xenon		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6

posedă un electron mai mult pe unul din orbitalii săi. Straturile, substraturile şi orbitalii fiecărui atom sînt deci aceleaşi şi ocupate la fel cu electroni ca ale elementului precedent, cu excepţia orbitalului ocupat de ultimul electron (numit *electron distinctiv*).

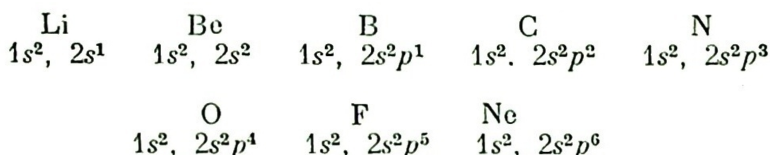
Trebuie spus că nu întotdeauna substraturile se ocupă cu electroni exact în ordinea indicată de diagrama din figura 15. La elementele la care se ocupă substraturi interioare (elementele tranziţionale, lantanidele) apar frecvent neregularităţi, din cauza unor modificări ale nivelelor de energie ale substraturilor.

Configuraţia electronică a elementelor. Structura învelişului de electroni al unui element, adică distribuţia electronilor în straturi şi substraturi, este numită *configuraţie electronică.*

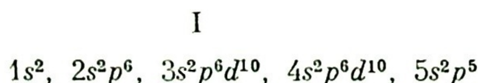
Pentru a reprezenta configuraţia electronică a unui element se poate folosi următoarea notaţie: se scriu simbolurile tuturor substraturilor ocupate cu electroni (parţial sau total), cărora li se adaugă indici superiori reprezentînd numărul de electroni din fiecare substrat. La atomul de hidrogen şi la atomul de heliu, de exemplu, numai substratul 1*s* este ocupat, cu unul şi respectiv cu doi electroni. Configuraţia electronică a acestor elemente este deci:



În mod similar putem reprezenta învelişul de electroni al atomilor elementelor următoare, la care stratul 1 este complet ocupat cu electroni, iar stratul 2 în curs de ocupare:



Mai redăm configuraţia electronică a unui element cu număr atomic mai mare, iodul (număr atomic 53):



După cum se vede, în atomul de iod substratul 5*p* este incomplet ocupat.

EXERCIŢII

1. Arătaţi cîte straturi de electroni posedă atomii următoarelor elemente: *a.* aluminiu; *b.* calciu; *c.* zinc; *d.* iod; *e.* aur.

2. Arătaţi care sînt elementele ai căror atomi neutri au: *a.* trei electroni în substratul 4*p*; *b.* un electron în substratul 3*s*; *c.* şase electroni în substratul 3*d*; *d.* cinci electroni în substratul 5*p*.

3. Care este elementul căruia îi lipsesc doi electroni pentru a avea stratul al doilea complet ocupat?

4. Cîți electroni are pe ultimul strat izotopul ^{206}Pb? Dar izotopul ^{208}Pb?

5. Scrieți simbolurile izotopilor care au: *a.* opt electroni în substratul $3d$ și 30 neutroni în nucleu; *b.* cinci electroni în substratul $4p$ și 44 neutroni în nucleu.

6. Arătați care sînt elementele ai căror atomi neutri au următoarele configurații electronice: *a.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^4$; *b.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6$, $4s^2$; *c.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^5$, $4s^2$; *d.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2p^6d^{10}$, $5s^2p^6$.

7. Un izotop cu număr de masă 64 are 34 neutroni în nucleu. *a.* Care este acest izotop? *b.* Care este configurația lui electronică?

CAPITOLUL IV

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Periodicitatea proprietăților elementelor. Sistemul periodic. Se cunosc pînă în prezent 104 specii de atomi (elemente), diferind între ele prin sarcinile pozitive ale nucleelor lor, adică prin numerele lor atomice. Fiecare element are deci un număr atomic propriu al său, variind de la 1 la 104. Fiecare element are proprietăți fizice și chimice caracteristice. Dacă ar trebui să învățăm proprietățile fiecăruia din cele 104 elemente, sarcina noastră ar fi destul de grea. Din fericire, elementele pot fi clasificate într-un sistem logic, ordonat, numit *sistemul periodic al elementelor.* Acesta constituie nu numai o metodă de clasificare a elementelor, dar ne dă indicații utile despre structura învelișului de electroni al atomilor. Într-adevăr, din studiul sistemului periodic rezultă că proprietățile elementelor sînt determinate de numărul și orînduirea electronilor în învelișul atomilor lor.

S-a observat încă de mult că unele elemente au proprietăți fizice, dar mai ales chimice, mult asemănătoare între ele și deosebite de ale celorlalte elemente. Grupe de elemente înrudite, de acest fel, sînt, de exemplu:

grupa halogenilor, compusă din fluor, clor, brom și iod;

grupa gazelor rare, compusă din heliu, neon, argon, kripton, xenon și radon;

grupa metalelor alcaline, compusă din litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu și franciu.

Vom descrie mai tîrziu proprietățile caracteristice ale elementelor care compun fiecare din aceste grupe.

Sistemul periodic se bazează pe observația că în șirul celor 104 elemente, scrise în ordinea numerelor atomice crescînde, fiecare din elementele ce alcătuiesc grupele de mai sus (și altele similare) apar la intervale bine determinate. Astfel, elementele din grupa gazelor rare au numerele atomice 2, 10, 18, 36, 54 și 86. Halogenii au numerele atomice 9, 17, 35 și 53, deci mai mici fiecare cu o unitate decît ale gazelor rare. Metalele alcaline au numerele atomice 3, 11, 19, 37, 55 și 87, mai mari cu o unitate ca ale

gazelor rare. Fiecare gaz rar este deci precedat de un halogen şi urmat de un metal alcalin, în şirul elementelor orînduite după numerele lor atomice. Constatăm deci că:

în şirul elementelor, orînduite după numerele lor atomice, elementele înrudite prin proprietăţile lor apar periodic.

Structura sistemului periodic. Perioade şi grupe. Vom scrie cele 104 elemente tot în ordinea numerelor atomice crescînde, dar pe mai multe rînduri orizontale, aşezate unele sub altele, astfel încît ultimul element al fiecărui rînd să fie un gaz rar. Obţinem astfel un tabel, ca acela de pe fila anexată la sfîrşitul cărţii, compus din 7 rînduri orizontale inegale. Fiecare rînd este numit *perioadă*. Prima perioadă este compusă din 2 elemente, perioadele 2 şi 3 din cîte 8 elemente, perioadele 4 şi 5 din cîte 18 elemente, perioada 6 din 32 elemente, în timp ce ultima perioadă este incompletă.

În acest tabel elementele înrudite chimic apar unele sub altele în coloane verticale, numite *grupe*. Coloana I cuprinde grupa metalelor alcaline, coloana II cuprinde grupa metalelor alcalino-pămîntoase etc.; coloana VII cuprinde grupa halogenilor, iar coloana VIII pe cea a gazelor rare.

Perioadele 4 şi 5 conţin fiecare cîte zece elemente mai mult decît perioadele 2 şi 3. Aceste elemente se deosebesc mult, prin proprietăţile lor, de elementele din coloanele precedente. Aceste serii de cîte zece elemente sînt intercalate în sistem între coloanele II şi III. Distingem de aceea două mari clase de elemente. Prima este aceea a *elementelor din grupele principale*, ce alcătuiesc coloanele I—VIII şi sînt tipărite în tabel pe fond roşu, iar o a doua clasă este cea a *elementelor tranziţionale*, tipărite pe fond albastru.

Şi în perioada a 6-a există o serie de 10 elemente tranziţionale, începînd cu elementul 57, numit lantan. Între lantan şi următorul element tranziţional, hafniul, se intercalează o serie de 14 elemente, cu proprietăţi aproape identice cu ale lantanului, şi numite de aceea *lantanide* (tipărite în tabel pe fond galben). Locul lor în tabel este deci lîngă lantan, dar au fost tipărite pe un rînd separat pentru a nu lungi tabelul. În perioada 7 apare o situaţie asemănătoare: după elementul actiniu există o serie de 14 elemente cu proprietăţi foarte asemănătoare cu ale acestuia, numite *actinide*. Ca şi lantanidele, ele sînt tipărite pe un rînd separat (pe fond galben).

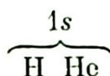
Elementele tranziţionale formează deci 10 coloane verticale de cîte trei elemente, numite *grupe secundare* (uneori *subgrupe*) ale sistemului periodic. Elementele din fiecare grupă secundară au proprietăţi asemănătoare, într-un mod similar cu elementele grupelor principale.

Legătura dintre sistemul periodic şi structura elementelor. Modul de alcătuire a sistemului periodic al elementelor este determinat de structura atomilor elementelor şi anume de orînduirea electronilor în jurul nucleului,

căci proprietățile chimice și cele mai multe dintre proprietățile fizice ale elementelor depind de structura învelișului de electroni al atomilor. Pentru a explica cele afirmate mai sus ne vom servi de tabelul 3 (pag. 39), care prezintă structura învelișurilor electronice ale unor elemente.

În acest tabel au fost despărțite prin linii orizontale seriile de elemente la care se ocupă un anumit grup de substraturi cu energie apropiată. Numărul de elemente din fiecare astfel de despărțitură a tabelului este evident egal cu numărul maxim de electroni din grupul exterior de substraturi. Să aranjăm acum aceste serii în șiruri orizontale de elemente (notate cu simboluri), indicînd deasupra șirului substratul care se ocupă.

Primul șir (și cel mai scurt) este:



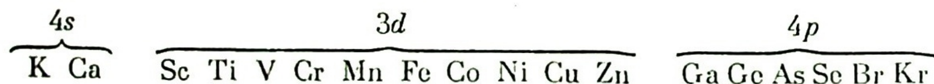
În al doilea șir se găsesc opt elemente:



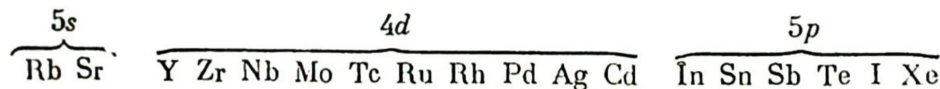
Șirul următor este format de asemenea din opt elemente:



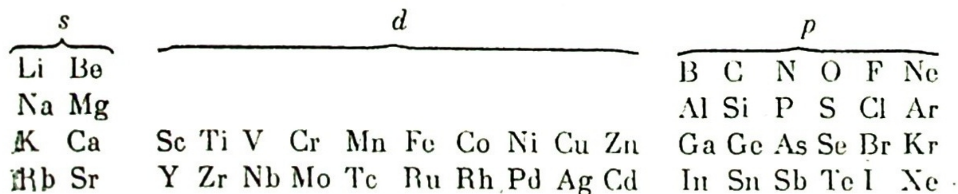
Cel de-al patrulea șir este mai lung decît cele precedente, fiind format din 18 elemente. Acest șir conține și prima serie de 10 elemente tranziționale, la care este în curs de ocupare substratul 3*d*:



În mod asemănător este format și al cincilea șir:



Vom așeza acum aceste șiruri (cu excepția celui dintîi) unele sub altele, în așa fel încît elementele la care se ocupă un substrat de un anumit tip să se găsească unele deasupra celorlalte:



S-a obţinut astfel un tabel care cuprinde rînduri orizontale de elemente la care se ocupă acelaşi nivel exterior. În acelaşi timp, se observă că în coloanele verticale se găsesc elemente care au *acelaşi număr de electroni în substraturile de acelaşi tip din grupul exterior.* Să examinăm, de pildă, prima coloană din blocul elementelor la care se ocupă substratul *p*. Ea este constituită din elementele: bor ($Z = 5$), aluminiu ($Z = 13$), galiu ($Z = 31$), indiu ($Z = 49$). Din tabelul de la pagina 39 se vede că toate aceste elemente au cîte doi electroni în substratul *s* exterior şi cîte un electron în substratul *p* exterior; cele la care apare şi substrat *d*, galiul şi indiul, au amîndouă cîte 10 electroni pe acest substrat. Într-adevăr deci, la toate aceste elemente substraturile de acelaşi tip sînt ocupate cu acelaşi număr de electroni.

Acesta este principiul de alcătuire a *sistemului periodic al elementelor.* Rîndurile orizontale se numesc *perioade*, iar coloanele verticale *grupe.* Întrucît proprietăţile chimice ale elementelor sînt determinate de electronii din exterior, elementele din aceeaşi grupă (care au acelaşi număr de electroni în substraturile exterioare de acelaşi tip) au proprietăţi asemănătoare.

Elementele hidrogen şi heliu nu au fost incluse în nici una din grupe, din cauza structurii deosebite a învelişului lor electronic. Heliul, de exemplu, deşi are doi electroni într-un substrat *s*, nu poate fi aşezat în grupa a doua, deasupra elementului beriliu, deoarece cei doi electroni ai lui constituie un înveliş complet. (Beriliului îi lipsesc şase electroni pentru a avea învelişul complet.) Acest lucru are consecinţe foarte importante pentru proprietăţile lui, care sînt foarte deosebite de cele ale beriliului. Avînd învelişul complet ocupat cu electroni, heliul seamănă mai degrabă cu elementele din grupa a VIII-a, gazele rare, care au şi ele înveliş electronic complet. De altfel, proprietăţile heliului sînt într-adevăr foarte asemănătoare cu cele ale acestor elemente.

După cum am arătat mai înainte, în perioadele 6 şi 7 sînt incluse două serii de cîte 14 elemente: lantanidele şi actinidele. Ele provin din ocuparea substratului 4*f* şi respectiv 5*f* (pe care pot intra pînă la 14 electroni, vezi pagina 34). Pentru a nu lungi tabelul, ele sînt scrise în rînduri separate.

Elemente electropozitive şi elemente electronegative. Metale şi nemetale. La elementele din grupa a VIII-a a sistemului periodic, gazele rare, grupul exterior de substraturi cu energie apropiată este complet ocupat cu electroni. O astfel de configuraţie electronică este deosebit de stabilă. În general, atomii gazelor rare au tendinţa să nu cedeze şi să nu accepte electroni. Din cauza aceasta gazele rare au reactivitate chimică foarte redusă (ele mai sînt numite de aceea *gaze inerte* sau *gaze nobile*).

Elementele care au puţini electroni în exterior (de exemplu elementele din grupele I şi II) pot ceda aceşti electroni altor atomi, rămînînd cu substraturile interioare complete. Să ne uităm în tabelul de la pagina 39 la cîteva din aceste elemente. Atomul de sodiu ($Z = 11$), dacă cedează electronul din substratul 3*s*, rămîne cu substraturile 2*s* şi 2*p* complet ocupate, adică cu învelişul atomului de neon ($Z = 10$). Acelaşi lucru se întîmplă dacă magneziul ($Z = 12$) cedează cei doi electroni din 3*s*. Pierzînd o parte

din electronii lor, atomii acestor elemente rămîn cu un exces de sarcină pozitivă, adică devin *ioni pozitivi*. Aceste elemente sînt de aceea numite *elemente electropozitive*.

Elemente electropozitive *sînt elementele care au tendința de a ceda electroni.*

Alte elemente, care au mai mulți electroni în exterior, pot dobîndi înveliș stabil, de gaz rar, pe altă cale și anume acceptînd electroni de la alți atomi, pînă la completarea învelișului. Atomii elementelor din grupa a VII-a (halogenii), de exemplu, au tendința de a primi un electron. Învelișul lor devine astfel identic cu cel al gazelor rare cu care sînt vecine în sistemul periodic. Prin acceptare de electroni acești atomi dobîndesc un surplus de sarcină negativă, devenind *ioni negativi*. Elementele respective se numesc *elemente electronegative*.

Elemente electronegative *sînt elementele care au tendința de a accepta electroni.*

Cel mai ușor cedează electroni atomii care nu au decît un singur electron în exterior. Aceștia sînt atomii metalelor alcaline, din grupa I a sistemului periodic. Metalele alcaline sînt deci cele mai electropozitive elemente.

Mai greu se despart de electronii lor atomii elementelor din grupa a II-a (metalele alcalino-pămîntoase), care sînt deci mai puțin electropozitive; și mai puțin electropozitive sînt elementele din grupa a III-a.

Într-o grupă, caracterul electropozitiv crește de sus în jos (vezi fig. 16), adică elementele cu număr atomic mai mare cedează cu mai mare ușurință electroni decît elementele cu număr atomic mai mic. Elementele cu Z mai mare au mai multe straturi de electroni, astfel că electronii din exterior sînt mai depărtați de nucleu și deci mai slab atrași de către acesta. În grupa metalelor alcaline, de pildă, potasiul este mai electropozitiv decît sodiul, iar acesta din urmă mai electropozitiv decît litiul.

Elementele care au nevoie de un singur electron pentru a-și completa ultimul grup de substraturi cu energie apropiată sînt elementele cele mai electronegative. Aceste elemente sînt cele care formează familia halogenilor. Printre halogeni, cel mai electronegativ este fluorul, deoarece el are electronii exteriori mai apropiați de nucleu decît celelalte elemente din grupa a VII-a. În general, caracterul electronegativ într-o grupă crește de jos în sus.

Cu o căsuță la stînga fluorului își are locul, în sistemul periodic, oxigenul, primul element din grupa a VI-a. Și oxigenul este electronegativ,

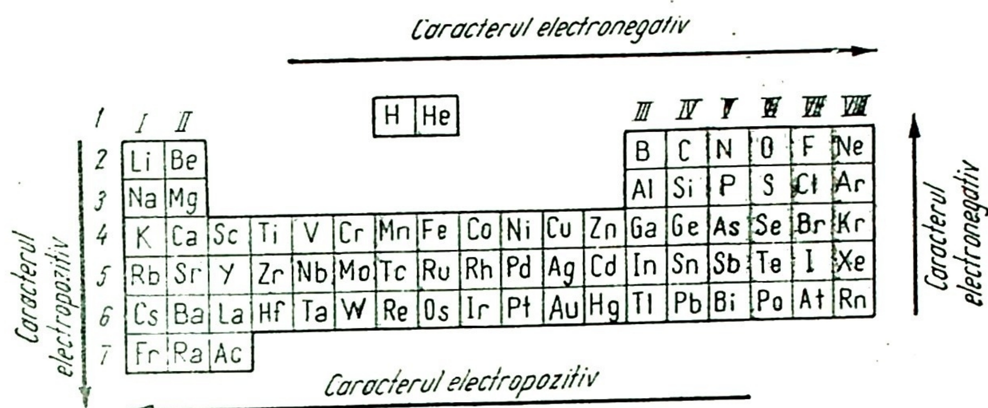


Fig. 16. Variația caracterului electropozitiv și a caracterului electronegativ în sistemul periodic al elementelor.

dar mai puțin decît fluorul. Azotul (grupa a V-a) este și mai puțin electronegativ. Atomul de oxigen trebuie să accepte doi electroni, iar atomul de azot trebuie să accepte trei electroni, pentru a dobîndi configurație electronică stabilă, de gaz rar. În ionii formați, diferența dintre sarcina nucleară (pozitivă) și sarcina învelișului de electroni (negativă) este mai mare: ionii negativi rezultați sînt mai nestabili decît cei ai elementelor din grupa a VII-a.

Carbonul, primul element din grupa a IV-a, este electroneutru. Carbonul are o foarte mică tendință de a forma ioni. Pășind mai departe, spre stînga, în sistemul periodic, dăm peste elemente electropozitive.

Așadar, în sistemul periodic, elementele electronegative sînt situate în partea dreaptă a tabelului, iar cele electropozitive în partea stîngă. Între cele două extreme există elemente cu caracter electronegativ sau electropozitiv mai puțin pronunțat. După cum s-a mai spus, carbonul este electroneutru. În toate grupele sistemului periodic, elementele cu număr atomic mare sînt mai electropozitive decît cele cu număr atomic mic. Astfel, ultimele elemente din grupa a IV-a, în special plumbul, sînt pronunțat electropozitive.

Echivalentă cu clasificarea elementelor în electropozitive și electronegative este divizarea lor în două mari grupe, *metale* și *nemetale*. Metalele au proprietăți caracteristice (proprietăți metalice); ele sînt opace (opresc trecerea luminii), cu un luciu special (luciu metalic), conduc bine căldura și electricitatea. Nemetalele sînt rău conducătoare de căldură și electricitate, multe sînt gazoase sau volatile (se transformă ușor în vapori). Metalele au tendința de a forma ioni pozitivi, iar nemetalele ioni negativi.

În tabelul de la sfîrșitul cărții, o linie groasă desparte nemetalele de metale. Elementele situate în stînga acestei linii, inclusiv elementele tranziționale și cele din clasa lantanidelor și actinidelor, sînt metale. Trecerea între metale și nemetale nu este bruscă, ci progresivă. Elementele vecine cu linia despărțitoare, ca germaniul, staniul, stibiul, bismutul și telurul, sînt prin unele din proprietățile lor metale, prin altele nemetale.

SCURT ISTORIC

Primul tabel al elementelor, reflectînd o relație între masele lor atomice și proprietăți, a fost propus de chimistul rus Dmitri Mendeleev, în 1869 și numit sistemul periodic al elementelor. Forma tabelului inițial al sistemului periodic era puțin diferită de cea redată aici. de atunci au fost propuse și multe alte forme.

În momentul întocmirii sistemului periodic erau cunoscute numai vreo 60 de elemente, așa că multe pătrățele din tabelul sistemului periodic erau încă goale. Mendeleev a prevăzut existența unora din aceste elemente, cum sînt germaniul, galiul și altele, și a calculat masele lor atomice, ca medii aritmetice ale maselor atomice ale elementelor vecine din sistem. Tot pe bază de analogie și prin aceeași metodă de calcul, Mendeleev a prevăzut formulele și proprietățile unora din combinațiile elementelor necunoscute încă. Cîțiva ani mai tîrziu, cînd aceste elemente au fost găsite în natură, prevederile lui Mendeleev s-au dovedit juste. Datorită acestui fapt, sistemul periodic s-a bucurat de la început de un mare succes.

Mendeleev a mai observat că proprietățile a 17 elemente nu corespundeau locurilor ce li s-ar fi cuvenit în sistem pe baza maselor lor atomice. De aici el a dedus că masele atomice, admise la acea dată, erau greșite, ceea ce experiența a confirmat mai tîrziu.

Elementele din grupa gazelor rare, elementele radioactive și alte elemente descoperite după 1870 sau obținute artificial în secolul nostru, au completat în mod perfect sistemul periodic.

Introducerea numărului atomic, ca bază a sistemului periodic, s-a făcut în 1913.

În 1922 fizicianul danez Bohr demonstrează că locul elementelor în sistemul periodic este determinat de structura învelișului lor de electroni.

EXERCIȚII

1\. *a.* Arătați prin ce se aseamănă între ei atomii elementelor din grupa a III-a principală.

b. Arătați prin ce se aseamănă între ei atomii elementelor din perioada a 4-a.

c. Generalizați asemănările elementelor din grupe și din perioade.

2\. Cunoscînd modul de alcătuire a sistemului periodic în funcție de configurația electronică a elementelor, aflați care sînt elementele cărora le lipsesc: *a.* 1; *b.* 3; *c.* 7 electroni pentru a avea stratul al doilea complet ocupat.

3\. Arătați ce legătură există între numărul unei grupe principale și numărul de electroni din ultimul strat al elementelor din acea grupă.

4\. Folosind numai tabelul sistemului periodic, identificați elementele ce au următoarele configurații electronice: *a.* $1s^2$, $2s^2p^3$; *b.* $1s^2$; $2s^2p^6$; *c.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^2$; *d.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2$.

5\. Arătați care dintre elementele următoare sînt electropozitive și care electronegative, orientîndu-vă după poziția lor în tabelul sistemului periodic: Al, Ba, P, Be, I, K, N, Mg, Li, S, Br, Ca.

6\. Se consideră următoarele elemente: Cl ($Z = 17$), Ar ($Z = 18$) și K ($Z = 19$). Clorul este un element puternic electronegativ (foarte reactiv), argonul este inert chimic, iar potasiul este puternic electropozitiv. Cum explicați faptul că aceste elemente au proprietăți atît de deosebite, deși diferă între ele numai prin una sau două unități de număr atomic?

CAPITOLUL V

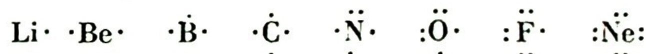
LEGĂTURI CHIMICE

Valență. Electroni de valență. În capitolele anterioare s-a studiat structura atomilor liberi ai elementelor și modul cum aceștia pot fi clasificați. În marea lor majoritate, substanțele (care, după cum se știe, formează obiectul de studiu al chimiei) nu sînt constituite însă din atomi liberi. În substanțe, atomii se leagă între ei în diferite moduri, prin așa-numitele *legături chimice*.

Capacitatea atomilor de a se lega între ei în substanțe este limitată. Un atom de clor, de exemplu, nu se poate lega de trei sau patru atomi de hidrogen, ci numai de unul singur (în substanța numită acid clorhidric); pentru a forma substanța apă, atomul de oxigen se combină numai cu doi atomi de hidrogen etc. Capacitatea aceasta bine determinată a atomilor de a se lega între ei în anumite proporții, formînd legături chimice, este numită *valență*. Semnificația precisă a valenței va putea fi înțeleasă mai bine după ce vom cunoaște natura legăturilor chimice.

Legăturile dintre atomi se realizează prin intermediul electronilor din exteriorul învelișului lor. În cazul elementelor din grupele principale, la formarea legăturilor chimice participă electronii din ultimul strat. Acest strat este numit de aceea *strat de valență*, iar electronii respectivi *electroni de valență*. Elementele din grupele secundare pot forma legături chimice și cu ajutorul unor electroni din substraturile interioare *d* și *f* care au un nivel de energie apropiat de cel al electronilor din ultimul strat.

Electronii de valență pot fi reprezentați prin puncte așezate în jurul simbolurilor elementelor. Astfel, atomii elementelor din perioada a doua a sistemului periodic se pot scrie:



Atomii elementelor din celelalte perioade, aparținînd grupelor principale, pot fi reprezentați în mod similar. După cum se vede,

fiecare atom neutru din grupele principale posedă un număr de electroni de valență egal cu numărul grupei căreia îi aparține.

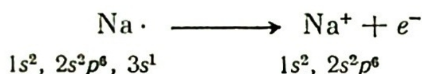
Atomii grupei I (metalele alcaline) au un electron de valență, atomii grupei II (metalele alcalino-pămîntoase) au doi electroni de valență, atomii grupei VII (halogenii) au șapte electroni de valență.

Există trei tipuri principale de legături chimice:

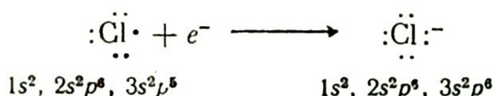
1. **legătura electrovalentă (electrovalența, legătura ionică);**
2. **legătura covalentă (covalența);**
3. **legătura metalică.**

În cele ce urmează vor fi prezentate primele două tipuri de legături chimice. Legătura metalică va fi tratată mai departe, în cadrul studiului metalelor.

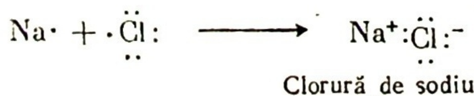
Legătura electrovalentă (electrovalența). S-a arătat mai înainte că atomii elementelor din grupa a VIII-a (grupa gazelor rare) au o configurație electronică deosebit de stabilă, cu opt electroni în ultimul strat (octet de electroni). Această configurație poate fi însă atinsă și de atomii altor elemente și anume prin *transfer de electroni*. Atomul de sodiu, de pildă, care este electropozitiv, poate ceda electronul său din stratul de valență (mai precis din substratul 3*s*), transformîndu-se într-un ion pozitiv care are configurația gazului rar neon:


$$Na\cdot \longrightarrow Na^+ + e^-$$
$$1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^1 \qquad\qquad 1s^2,\ 2s^2p^6$$

Elementele electronegative pot dobîndi configurație stabilă prin acceptare de electroni pînă la completarea octetului exterior. Dacă atomul de clor, care are șapte electroni în stratul de valență, primește un electron în acest strat, el se transformă într-un ion negativ care are configurația gazului rar argon:


$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$
$$1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^2p^5 \qquad\qquad 1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^2p^6$$

Dacă atomi de sodiu ajung în contact cu atomi de clor, se produce un transfer de electroni de la sodiu la clor, rezultînd ioni de sodiu și ioni de clor. Substanțele inițiale dispar și în locul lor apare o substanță nouă, numită clorură de sodiu, reprezentată printr-o *formulă chimică*: NaCl. Procesul de transformare a substanțelor este numit *reacție chimică*. El este reprezentat prescurtat, cu ajutorul simbolurilor și formulelor, printr-o *ecuație chimică*:


$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Na^+:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$$

Clorură de sodiu

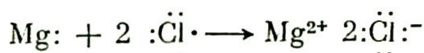
În clorura de sodiu, ionii de sodiu (pozitivi) și ionii de clor (negativi) se leagă prin forțe de natură electrostatică.

Legătura chimică ce se stabilește între ioni de semn contrar este numită **legătură electrovalentă (electrovalență** *sau* **legătură ionică).**

Substanțele în care atomii sînt uniți prin legături electrovalente, adică substanțele constituite din ioni, se numesc *substanțe ionice.*

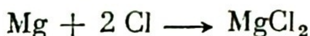
Într-o substanță ionică, valența unui element este egală cu numărul de electroni cedați sau primiți de atomul liber pentru a se transforma în ion, adică cu sarcina ionului. Elementele clor și sodiu sînt deci monoelectrovalente.

Evident, atomii reacționează în proporții care să satisfacă electrovalența lor, astfel ca substanța ionică, în ansamblul ei, să nu aibă nici exces de sarcină pozitivă, nici exces de sarcină negativă. Atomul unui element electropozitiv bivalent reacționează deci cu doi atomi de element electronegativ monovalent, de exemplu:



Clorură de magneziu

În formulele obișnuite ale substanțelor ionice nu se notează electronii de valență și nici sarcinile ionilor, acestea fiind considerate cunoscute. Formula clorurii de sodiu se scrie deci de obicei: NaCl. În acest caz, cifrele care indică proporția atomilor sînt scrise sub formă de indici inferiori în dreapta simbolurilor. Cu această convenție, ecuația de mai sus devine:



$$Mg + 2\,Cl \longrightarrow MgCl_2$$

Legătura covalentă (covalența). Atomii pot realiza configurații electronice stabile nu numai prin transfer de electroni, ci și prin *punere în comun de electroni.* Să examinăm această posibilitate în cazul atomilor de hidrogen.

În atomul liber de hidrogen, nucleul este înconjurat de un singur electron, care se mișcă într-un spațiu determinat, numit orbital (sau *orbital atomic*). Acesta constituie unicul strat de electroni al acestui element. Se știe însă că stratul întîi este complet ocupat atunci cînd în el se află doi electroni (un dublet), ca în cazul atomului de heliu. Dacă însă doi atomi liberi de hidrogen se apropie suficient de mult, cei doi electroni sînt puși în comun, formîndu-se astfel dubletul.

Legătura chimică ce se realizează prin punerea în comun de electroni de către atomi este numită **legătură covalentă** (*sau* **covalență**).

Atomii legați prin covalențe formează **molecule.**

Doi atomi liberi de hidrogen care au pus în comun electronii dau naștere la o *moleculă de hidrogen*. La formarea moleculei de hidrogen, orbitalii atomici se contopesc într-un singur orbital, numit *orbital de legătură*, ce învăluie ambele nuclee (vezi fig. 17). Întrucît acest orbital cuprinde întreaga moleculă, el mai este numit și *orbital molecular*. Cei doi electroni din orbitalul de legătură se mișcă în jurul ambelor nuclee, fiecare electron fiind atras în egală măsură de către acestea. Electronii aparțin deci deopotrivă celor două nuclee, astfel că fiecare atom are un dublet complet. Covalența descrisă aici este așadar o *legătură de doi electroni*.

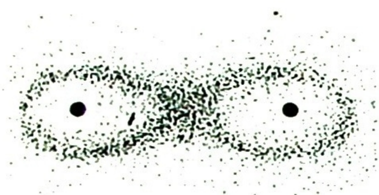
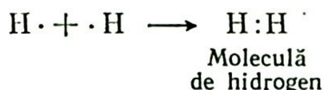
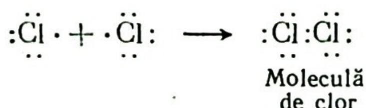


Fig. 17. Molecula de hidrogen. Cele două nuclee de hidrogen (protoni) sînt înconjurate de doi electroni, care se mișcă într-un orbital molecular comun.

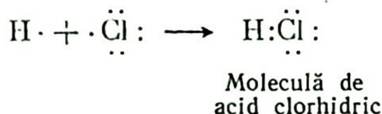
Formarea moleculei de hidrogen poate fi reprezentată prin ecuația următoare, în care electronii puși în comun sînt notați prin puncte așezate între simbolurile atomilor:



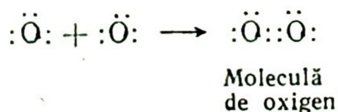
Atomului liber de clor îi mai lipsește un electron pentru a avea octetul complet. Dacă doi atomi de clor pun însă în comun cîte un electron, se formează o moleculă de clor în care fiecare atom are un octet complet:



Un atom de clor poate pune în comun un electron și cu un atom de hidrogen, formîndu-se o moleculă de acid clorhidric. În acest caz clorul realizează un octet, iar hidrogenul un dublet de electroni:

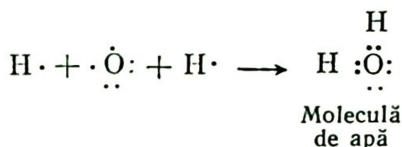


Atomul de oxigen are șase electroni în stratul de valență, deci cu doi mai puțin decît neonul (care are configurație stabilă). Doi atomi de oxigen pot pune de aceea în comun cîte doi electroni, astfel că în molecula de oxigen formată ambii atomi au cîte un octet:



Se observă că atomii din molecula de oxigen sînt legați prin două perechi de electroni, deci prin două legături covalente *(legătură dublă)*. Alți atomi se pot uni și prin trei perechi de electroni *(legătură triplă)*.

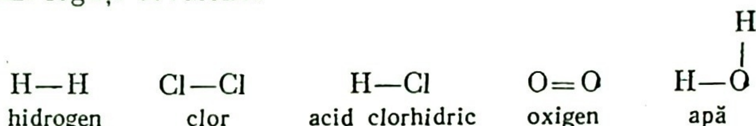
Întrucît atomii de hidrogen nu pot pune în comun mai mult de un electron, un atom de oxigen se va combina cu doi atomi de hidrogen:



Toți cei trei atomi din molecula de apă au ultimul strat completat cu electroni: oxigenul are un octet, iar atomii de hidrogen cîte un dublet.

Substanțele formate din atomi uniți prin legături covalente se numesc *substanțe covalente*. Hidrogenul molecular*, clorul molecular, acidul clorhidric, apa, sînt deci substanțe covalente.

În formulele scrise mai înainte, fiecare pereche de electroni pusă în comun a fost notată prin două puncte. În mod obișnuit, această pereche de electroni este reprezentată însă printr-o liniuță (liniuță de valență) ce unește cei doi atomi legați covalent:



Numai covalențele sînt simbolizate prin liniuțe. Este greșit deci să scriem formula clorurii de sodiu cu cei doi atomi uniți printr-o liniuță, căci aceasta ar arăta că atomii sînt legați covalent. Este de asemenea greșit să vorbim despre „molecule de clorură de sodiu", deoarece asemenea molecule nu există. Combinațiile ionice sînt formate din ioni cu sarcini de semn contrar, care se atrag reciproc prin forțe electrostatice.

Adeseori, liniuța de valență este omisă la scrierea formulelor substanțelor covalente; acidul clorhidric, de exemplu, este notat HCl. Dacă molecula substanței conține mai mulți atomi ai aceluiași element, atunci simbolul elementului se scrie o singură dată, fiind urmat de un indice inferior care arată numărul acestor atomi. Hidrogenul se notează deci H_2, clorul Cl_2, iar apa H_2O. Formulele de acest fel, ca și cele similare scrise pentru substanțele ionice (NaCl, $MgCl_2$) nu dau indicații asupra naturii legăturilor dintre atomi.

Într-o substanță covalentă, valența unui element este egală cu numărul de electroni pe care atomul îi pune în comun, deci cu numărul de covalențe prin care acesta se leagă de alți atomi. Formulele scrise mai înainte arată deci

* numit astfel pentru a-l deosebi de hidrogenul atomic, constituit din atomi liberi de hidrogen, H·

că hidrogenul și clorul sînt elemente monovalente, în timp ce oxigenul este bivalent.

Legătura covalentă este o legătură puternică, în general mai puternică decît legătura ionică. Forțele care unesc atomii în această legătură sînt forțe de un tip special, diferite de forțele mecanice, electrice sau magnetice. Ele sînt studiate de un capitol al fizicii numit mecanică cuantică și sînt cunoscute sub numele de forțe mecanic-cuantice.

Întrucît legătura care menține atomii uniți în molecule este o legătură puternică, moleculele sînt asociații de atomi în general stabile. În cazul apei, de pildă, molecula H_2O care se găsește în gheață rezistă încălzirii la topire și rezistă de asemenea și încălzirii la fierberea apei lichide. În toate cele trei stări de agregare ale sale, apa este constituită din molecule H_2O. Moleculele sînt deci particule sau unități mici de substanță care au o individualitate pronunțată, oarecum comparabilă cu cea a atomilor sau ionilor.

Masă moleculară. Moleculele sînt particule foarte mici și, ca și în cazul atomilor, este convenabil să exprimăm masa lor în funcție de unitatea ^{12}C (vezi pag.28). Această masă relativă este numită *masă moleculară*.

Masa moleculară *este numărul care arată de cîte ori masa unei molecule este mai mare decît a 12-a parte din masa atomului* ^{12}C.

Masa unei molecule este evident egală cu suma maselor atomilor ce o compun. Pentru a afla masa moleculară se face deci suma maselor relative ale atomilor din moleculă. (Masele atomice sînt date în tabelul de la pag. 29.) Acidul clorhidric (HCl) are deci masa moleculară $1 + 35,5 = 36,5$; masa moleculară a apei (H_2O) este $2.1 + 16 = 18$ etc.

Valența elementelor și sistemul periodic. Trebuie să facem diferență între electrovalența și covalența elementelor în diferitele lor combinații.

Electrovalența este ușor de prevăzut cu ajutorul sistemului periodic. Atomii elementelor din grupele I, II, III formează ioni pozitivi mono-, bi- sau trielectrovalenți, prin pierderea a 1, 2 sau 3 electroni. Atomii elementelor din grupa VII formează ioni negativi prin acceptarea a $8-7 = 1$ electron; atomii elementelor din grupa VI formează ioni negativi prin acceptarea a $8 - 6 = 2$ electroni, iar cei din grupa V prin acceptarea a $8 - 5 = 3$ electroni în stratul de valență (8 este numărul maxim de electroni din stratul extern de electroni al elementelor grupelor principale).

Covalența elementelor în *combinațiile lor* (covalente) *cu hidrogenul* este de asemenea ușor de prevăzut cu ajutorul sistemului periodic. Covalența elementelor în aceste combinații este egală cu $8 - n$, în care n este numărul de electroni din stratul de valență al atomului neutru (care, după cum se știe, este egal cu numărul grupei din sistemul periodic). Redăm mai jos apli-

carea acestui principiu la elementele din perioadele 2 și 3 care formează combinații covalente cu hidrogenul:

Grupa	IV	V	VI	VII
Elementele	C Si	N P	O S	F Cl
Covalența	8 — 4 = 4	8 — 5 = 3	8 — 6 = 2	8 — 7 = 1
Formulele combinațiilor cu hidrogenul	CH_4 SiH_4	NH_3 PH_3	OH_2 SH_2	FH ClH

După același principiu (8—*n*) poate fi prevăzută covalența elementelor *din perioada* 2, în combinațiile lor cu alte elemente monovalente decît hidrogenul fiindcă, în toate combinațiile covalente, stratul de electroni exterior al elementelor perioadei 2 este octetul. Ca exemplu vom alege drept element monovalent fluorul. Combinațiile cu fluorul ale ultimelor patru elemente din perioada 2 au formulele: CF_4, NF_3, OF_2 și F_2.

Covalențele elementelor din perioadele 3 și superioare, față de alte elemente decît hidrogenul, nu pot fi prevăzute prin reguli simple ca cele de mai sus. Cauza este că elementele din perioadele superioare au, în unele din combinațiile lor covalente, straturi externe compuse dintr-un număr de electroni mai mare decît opt (regula octetului nu mai este valabilă). Vom cunoaște asemenea combinații cu ocazia descrierii diferitelor elemente și a combinațiilor lor.

S-a spus mai sus că metalele (elementele electropozitive) formează ioni pozitivi, iar nemetalele (elementele electronegative) formează ioni negativi. În ce privește tendința de a forma covalențe, ea este mult mai pronunțată la nemetale decît la metale. Deși unele metale se pot lega covalent, majoritatea combinațiilor covalente cunoscute sînt combinații între nemetale.

EXERCIȚII

1. Cîți electroni de valență posedă atomii elementelor următoare: *a.* aluminiu; *b.* fluor; *c.* litiu; *d.* sulf; *e.* beriliu.

2. Ce legătură chimică ia naștere în reacția dintre sodiu și sulf? Scrieți ecuația reacției notînd prin puncte electronii de valență.

3. *a.* Care este formula compusului pe care îl poate forma hidrogenul cu sulful? *b.* Prin ce legături chimice sînt legați atomii în acest compus? *c.* Care este valența sulfului în acest compus?

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre atomii următoarelor elemente: *a.* litiu și oxigen; *b.* calciu și fluor.

Arătaţi care este natura substanţelor ce se formează în aceste reacţii.

5. Figuraţi prin puncte electronii din stratul exterior al atomilor în următoarele combinaţii: CH_4, NH_3, H_2O, HF.

6. Explicaţi de ce azotul formează trei covalenţe în combinaţiile sale cu hidrogenul, clorul şi fluorul. Scrieţi formulele acestor combinaţii.

7. Arătaţi care sînt diferenţele esenţiale dintre legătura covalentă şi legătura ionică.

8. Explicaţi de ce nu se poate vorbi despre molecule de clorură de magneziu.

9. Calculaţi masele moleculare ale următoarelor substanţe covalente: *a*. oxigen (O_2); *b*. clor (Cl_2); *c*. amoniac (NH_3); *d*. bioxid de carbon (CO_2).

CAPITOLUL VI

COMBINAȚII CHIMICE

Amestec. Combinație. Într-un amestec, substanțele componente pot exista în proporții variate și întîmplătoare. Există aliaje de aur și argint cu mult argint sau puțin argint; există vinuri tari și vinuri slabe, unele conținînd mult, altele puțin alcool. Pot fi preparate soluții de concentrații diferite, de ex. soluții de sare în apă, conținînd orice cantitate de sare între 0 și 36 grame de sare la 100 grame soluție. (Concentrația maximă posibilă a unei soluții de sare în apă, o așa-numită soluție saturată, este 36%.)

Spre deosebire de amestecuri, *combinațiile chimice conțin elementele componente în proporție definită și constantă.* Independent de modul cum este obținută, o combinație chimică (combinație dintre elemente,) are întotdeauna aceeași compoziție.

Apa, de ex., este o combinație a hidrogenului cu oxigenul. În apă 1 gram de hidrogen este combinat cu 8 grame de oxigen.[1] Putem constata acest fapt pe două căi diferite, fie descompunînd apa în hidrogen și oxigen (de ex. cu ajutorul curentului electric, v.p. 59), fie combinînd hidrogen cu oxigen. În primul caz vom obține hidrogen și oxigen în proporție de 1 gram la 8 grame. Combinarea hidrogenului cu oxigenul are loc de asemenea în proporție de 1:8. Dacă schimbăm proporția de mai sus, rămîne necombinată o cantitate din unul din elemente.

În amoniac 1 g hidrogen este combinat cu 4,67 g azot; în hidrogenul sulfurat 1 g hidrogen este legat de 16 g sulf; în acidul clorhidric proporția între hidrogen și clor este 1:35,5; în clorura de sodiu 23 g sodiu sînt combinate cu 35,5 g clor; în oxidul de magneziu 12 g magneziu sînt combinate cu 8 g oxigen etc.

Compoziția constantă este deci o proprietate caracteristică a combinațiilor chimice. Compoziția constantă nu este însă singura deosebire între o combinație și un amestec; mai sînt alte două deosebiri esențiale.

1. Într-un amestec, componentele își păstrează într-o foarte mare măsură proprietățile lor, atît fizice cît și chimice. Pe acest fapt se bazează,

[1] Cifrele sînt rotunjite. Raportul exact este de 1,007897 grame hidrogen la 8,000 grame oxigen.

de ex., folosirea soluţiilor, în locul substanţelor pure, în multe din transformările lor chimice. Cînd două substanţe (elemente sau combinaţii) se combină, adică atunci cînd are loc o *reacţie chimică* între ele, proprietăţile substanţelor iniţiale (ale reactanţilor) dispar şi apar proprietăţile substanţei noi formate (ale produsului sau produşilor).

2. Cînd are loc o reacţie chimică între două substanţe se produce şi o variaţie a energiei, adică se liberează sau se absoarbe energie. În unele reacţii se produce căldură, lumină sau electricitate; alte reacţii au loc numai dacă se absoarbe căldură, lumină sau electricitate.

EXPERIENŢE. 1. *Amestec de fer şi sulf.* Se porneşte de la 28 g fer (sub formă de pilitură) şi 16 g sulf (sub formă de pulbere, aşa-numita floare de pucioasă). Cele două pulberi se amestecă într-un mojar pînă se obţine un praf cenuşiu, în care componentele nu se mai observă bine cu ochiul liber. Totuşi cu o lupă se disting cele două componente.

Apropiind un magnet de amestec, acesta atrage ferul separîndu-l astfel de sulf.

Peste o parte din amestec, introdus într-o eprubetă, se toarnă sulfură de carbon. Acest solvent dizolvă sulful. Ferul poate fi izolat prin decantare sau filtrare. Soluţia depune, la evaporare într-un cristalizor, cristale galbene de sulf. (*Atenţie!* Sulfura de carbon este foarte inflamabilă; vaporii ei se pot aprinde chiar în contact cu un corp cald.)

O altă parte din acest amestec se tratează, într-o eprubetă, cu acid clorhidric. Acesta dizolvă ferul (sub formă de clorură feroasă). Totodată se degajă un gaz (hidrogen), care poate fi aprins la gura eprubetei. După cîtva timp tot ferul este dizolvat în acidul clorhidric. Prin filtrare se poate izola sulful rămas.

2. *Combinarea ferului cu sulful.* O parte din amestecul de mai sus, conţinut într-o eprubetă, se încălzeşte în flacăra unui bec de gaz. În punctul încălzit începe o reacţie, care se recunoaşte prin degajare intensă de căldură pînă ce amestecul devine incandescent. După răcire se sparge eprubeta şi se obţine o substanţă neagră-brună.

Noua substanţă (sulfura de fer) nu mai are proprietăţile reactanţilor (nu se mai dizolvă în sulfură de carbon, nu este atrasă de magnet), ci are proprietăţi noi. Cu acidul clorhidric degajă un gaz cu miros neplăcut (hidrogen sulfurat).

Dacă amestecul iniţial conţine unul din elemente, fer sau sulf, în exces faţă de proporţia 28:16, acest exces rămîne necombinat şi, în consecinţă, îşi păstrează proprietăţile iniţiale. Astfel un exces de fer poate fi recunoscut prin proprietăţile magnetice, ferul fiind atras de un magnet. Sulful în exces este solubil în sulfura de carbon, după cum s-a arătat mai sus (ferul şi sulfura de fer sînt insolubile în sulfura de carbon).

3. *Combinarea zincului cu sulful.* Degajarea de căldură se observă mai bine la combinarea zincului cu sulful. Un amestec intim de 32 g sulf cu 65 g pulbere de zinc se toarnă pe o cărămidă şi se aprinde cu flacăra unui bec de gaz. Se degajă o lumină puternică şi multă căldură.

4. *Arderea magneziului în aer.* Se încălzeşte într-o flacără o fîşie sau o sîrmă de magneziu. Aceasta arde degajînd o lumină orbitoare. În locul metalului lucios rămîne o pulbere albă (oxid de magneziu).

În experienţele de mai sus am pornit de la substanţe simple (de fapt chiar de la elemente) şi le-am transformat în substanţe mai complicate. Operaţiile de acest fel se numesc *sinteze*. Operaţiile inverse, transformarea unor substanţe complicate în altele mai simple, eventual chiar în elemente, se numesc *analize*.

EXPERIENŢE. 1. *Argint metalic prin descompunerea termică a azotatului de argint.* Într-un creuzet de porţelan (fig. 18, p. 59) se încălzeşte circa 1 g azotat de argint cu un bec de gaz pînă ce fundul creuzetului devine roşu (calcinare). După răcire găsim în creuzet argint metalic alb, insolubil în apă, solubil în acid azotic cu degajare de vapori de culoare brună (oxizi de azot). Dacă încălzim creuzetul cu un suflător pînă la punctul de topire al argintului (960°) găsim argintul sub forma unui grăunte lucios.

Azotatul de argint este o combinație ce conține, afară de argint, elementele azot și oxigen. Acestea se degajă în aer sub formă de oxizi de azot gazoși. Dacă pornim de la 1,575 g azotat de argint rămîne în creuzet 1 g argint.

2. *Descompunerea apei prin curentul electric (electroliză).* Se pregătesc întîi doi electrozi din două bucăți de tablă de platină de circa 1 cm^2 suprafață sau, în lipsa acestora, din doi

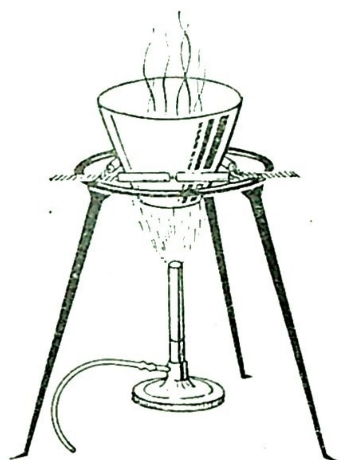


Fig. 18. Obținerea argintului prin descompunerea termică a azotatului de argint.

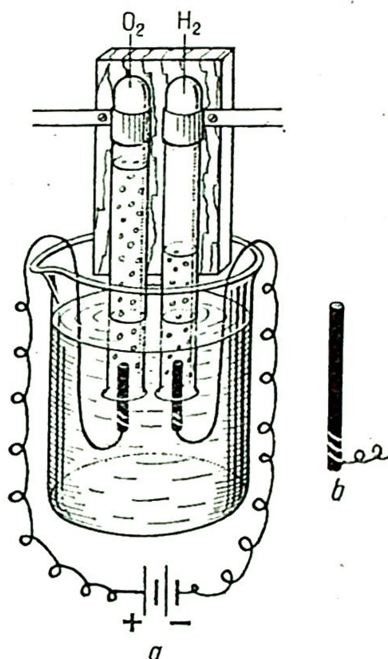


Fig. 19. Aparat pentru electroliza apei în laborator (*a*); electrodul de cărbune (*b*).

electrozi de cărbune, obținuți prin tăierea unei baterii de lampă de buzunar uzată. La una din extremitățile fiecăruia din electrozi se leagă capătul dezvelit al unei sîrme de cupru subțiri izolată cu masă plastică (sîrmă de conexiune). Se montează ambii electrozi într-un aparat de felul celui reprezentat în fig. 19, compus dintr-un pahar de laborator de circa 1 litru și din două eprubete mari umplute la începutul experienței cu lichid și răsturnate. Lichidul este apa căreia i s-a adăugat circa 10% acid sulfuric pentru a o face bună conducătoare de electricitate. Drept sursă de curent se utilizează cel mai bine un acumulator de automobil de 6 volți (trei celule). În lipsa unui acumulator, se pot folosi și trei baterii pătrate de lampă de buzunar, legate în paralel. În acest caz degajarea gazelor decurge mai încet.

În una din eprubete se adună oxigen, în cealaltă hidrogen. Primul întreține arderea, al doilea arde. Se va observa că volumul hidrogenului, degajat în timpul electrolizei apei, este de 2 ori mai mare decît al oxigenului (masa oxigenului este însă de 8 ori mai mare decît a hidrogenului degajat în același timp).

3. *Carbon curat din zahăr.* Într-un creuzet încălzim puțin zahăr cu o flacără puternică (fig. 18). După cîteva minute rămîne în creuzet carbon curat.

Zahărul este o substanță organică, compusă din carbon, hidrogen și oxigen. Căldura descompune substanțele organice (le carbonizează). Hidrogenul și oxigenul părăsesc creuzetul sub formă de apă.

Legile proporţiilor în combinaţiile chimice. Se cunoaşte un număr foarte mare de combinaţii chimice sau substanţe (peste 2 500 000). Fiecare are compoziţie constantă, adică

fiecare substanţă este compusă din elemente în proporţii (de masă) întotdeauna aceleaşi.

Această generalizare este numită *legea proporţiilor constante.*

Unele elemente formează cu un al doilea element două sau mai multe combinaţii. Fiecare din aceste combinaţii respectă legea proporţiilor constante, dar şi între ele există o regularitate.

Oxigenul formează cu hidrogenul, în afară de apă, şi o altă combinaţie, apa oxigenată. În această substanţă 1 g de hidrogen este legat de 16 g oxigen. Cum în apă proporţia hidrogen: oxigen este de 1:8, vedem că în apa oxigenată proporţia este de două ori mai mică.

Cuprul formează cu clorul două combinaţii diferite numite clorură cuprică şi clorură cuproasă. În cea dintîi 35,5 g clor sînt combinate cu 32 g cupru; în cea de-a doua 35,5 g clor sînt combinate cu 64 g cupru. Se recunoaşte uşor proporţia între cantităţile de cupru conţinute în cele două cloruri ale sale, 32:64 = 1:2.

Azotul formează cu oxigenul cinci combinaţii (oxizi) care poartă următoarele numiri şi conţin cele două elemente în următoarele proporţii:

protoxidul de azot;	raportul azot:	oxigen		= 14:8
oxidul de azot;	„	„	„	= 14:16
trioxidul de azot;	„	„	„	= 14:24
tetroxidul de azot;	„	„	„	= 14:32
pentoxidul de azot;	„	„	„	= 14:40

Vedem că, în diferiţii oxizi ai azotului, cantităţile de oxigen apar în proporţie 1:2:3:4:5.

Generalizînd, putem formula următoarea *lege a proporţiilor multiple*:

diferitele cantităţi dintr-un element, formînd cu aceeaşi cantitate dintr-un al doilea element mai multe combinaţii, se află între ele într-un raport de numere întregi mici.

Echivalenţi chimici. Cea mai simplă explicaţie pentru faptul că elementele se combină între ele în anumite proporţii este că *elementele sînt compuse din atomi* şi că *o reacţie chimică constă de fapt în repetarea unui număr foarte mare de reacţii, decurgînd fiecare între doi (sau mai mulţi) atomi ai elementelor care se combină.*

În reacţia de formare a acidului clorhidric din hidrogen şi clor se constată experimental că 1 g de hidrogen se combină cu 35,5 g clor.

Cantitatea în grame dintr-un element care se combină cu 1 g de hidrogen se numeşte **echivalent chimic**. *Echivalentul unui element este numeric egal cu masa atomică împărţită la valenţă.*

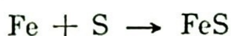
Echivalentul chimic al clorului este deci 35,5 g, al oxigenului este 8 g (în apă 1 gram de hidrogen este combinat cu 8 g oxigen) etc.

Unele elemente nu se combină direct cu hidrogenul, dar se combină de exemplu cu oxigenul. Echivalentul chimic al unui asemenea element este cantitatea în grame care se combină cu un echivalent (8 grame) de oxigen.

Într-o reacţie chimică un echivalent dintr-un element se combină cu un echivalent de alt element.

Este evident că atunci cînd un element formează cu un alt element mai multe combinaţii, primul element are, în fiecare din aceste combinaţii, alt echivalent. Aşa de exemplu, în apă echivalentul oxigenului este 8; în apa oxigenată este 16. De asemenea, în diferiţii săi oxizi azotul are echivalenţi deosebiţi, după cum se poate uşor vedea din datele de mai sus.

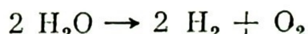
Legea conservării masei. S-a arătat mai înainte că o transformare chimică (o reacţie chimică) poate fi reprezentată printr-o ecuaţie chimică. Astfel, reacţia dintre fer şi sulf poate fi reprezentată prin ecuaţia:



$$Fe + S \rightarrow FeS$$

Această ecuaţie chimică ne spune că un atom de fer se combină cu un atom de sulf dînd naştere sulfurii de fer.

Descompunerea apei în elemente prin electroliză se reprezintă prin ecuaţia:



$$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$$

Vom observa că în această ecuaţie elementele hidrogen şi oxigen sînt reprezentate prin formulele H_2 şi O_2. Procedăm astfel pentru a exprima faptul că hidrogenul şi oxigenul sînt formaţi din *molecule*, fiecare din aceste molecule fiind compusă din doi atomi.

Numerele puse în faţa formulelor se numesc *coeficienţi*. Dacă o formulă nu are nici un coeficient scris în faţă, înseamnă că acesta este 1. În ecuaţia de mai sus, de pildă, coeficienţii arată că din *două* molecule de apă se obţin *două* molecule de hidrogen şi *o* moleculă de oxigen.

Ecuaţiile chimice sînt corecte atunci cînd exprimă şi următorul fapt important: *numărul atomilor de fiecare fel din membrul drept al ecuaţiei este egal cu al atomilor din membrul stîng.* Această generalizare, bazată pe un mare număr de observaţii şi măsurători, este numită *legea conservării atomilor.* Altfel spus: în reacţiile chimice nu dispar atomi, nici nu se creează atomi noi.

Un alt mod de exprimare al aceluiaşi adevăr este *legea conservării masei,* care poate fi formulată astfel:

masa totală a substanţelor nu variază în cursul reacţiilor chimice.

Ecuaţiile chimice, scrise în acord cu legea conservării atomilor, sînt de cea mai mare utilitate în chimia experimentală. Prima ecuaţie chimică de mai sus arată, de exemplu, că în reacţia de formare a sulfurii feroase 1 atom de fer reacţionează cu 1 atom de sulf. Ştiind că masele relative ale atomilor de fer şi de sulf sînt 56 şi 32 (v. tabela de la pagina 29), putem spune că 56 g fer reacţionează cu 32 g sulf dînd, conform legii conservării masei, 88 g sulfură feroasă. Cunoscînd deci masele atomice se pot uşor calcula cantităţile de substanţe ce iau parte la reacţiile chimice.

SCURT ISTORIC

Concepţia că substanţele au compoziţie definită şi constantă s-a născut încetul cu încetul. Mai mulţi chimişti din secolul al 18-lea au observat că o anumită cantitate de bază neutralizează întotdeauna aceeaşi cantitate dintr-un anumit acid.

Legea proporţiilor constante a fost formulată întîia oară de chimistul francez Proust, în 1799. Alţi chimişti au crezut că elementele se pot combina în orice proporţie. Aceste divergenţe se explică prin imprecizia analizelor chimice efectuate la acea vreme.

Legea proporţiilor multiple a fost descoperită de englezul John Dalton în 1803. Pe baza legilor proporţiilor, Dalton a redactat în 1805, prima tabelă a *maselor atomice.* De fapt nu era vorba de mase atomice, ci de echivalenţi.

Diferenţa între echivalent şi masă atomică a fost clar recunoscută abia în 1858 de chimistul italian Cannizzaro.

EXERCIŢII

1. Scrieţi ecuaţia chimică a combinării zincului cu clorul, ştiind că zincul este bivalent. Ce arată această ecuaţie?

2. Prin arderea gazului metan (CH_4) cu oxigen (O_2) din aer se formează apă (H_2O) şi bioxid de carbon (CO_2). Scrieţi ecuaţia chimică a acestei reacţii de ardere.

3. Cu cîte grame de zinc se combină 1 g de sulf, pentru a da sulfură de zinc (ZnS)?

4. Se încălzesc 16 g sulf cu 50 g pilitură de fer.

a. Care element nu reacţionează în întregime? Ce cantitate rămîne necombinată?

b. Ce cantitate de sulfură de fer (FeS) rezultă?

(*Indicație*: la punctul *a* aplicați legea proporțiilor constante; la punctul *b* aplicați legea conservării masei.)

5. Dacă se încălzesc 10 kg piatră de var ($CaCO_3$), aceasta se transformă în 5,6 kg var nestins (CaO) și se degajă bioxid de carbon (CO_2).

a. Scrieți ecuația chimică a acestei transformări.

b. Calculați cîte kilograme de bioxid de carbon se degajă.

(*Indicație*: Pentru rezolvarea punctului *b* aplicați legea conservării masei.)

6. Dacă 2 g dintr-o substanță A reacționează cu 7 g dintr-o substanță B pentru a da 3,5 g substanță C și o substanță D, cîte grame din substanța D rezultă?

CAPITOLUL VII

SUBSTANȚE GAZOASE. LEGILE GAZELOR

Stări de agregare. Se știe că substanțele pot exista, la o anumită presiune dată, în stare *solidă* la temperatură joasă, *lichidă* la temperatură medie și *gazoasă* la temperatură înaltă.

Gazele ocupă tot spațiul care le stă la dispoziție. Forma și volumul unui gaz sînt hotărîte de forma și volumul vasului în care este conținut. Lichidele, ca și gazele, nu au formă fixă; spre deosebire de gaze, ele nu umplu în întregime spațiul care le stă la dispoziție. Lichidele pot forma suprafețe de separare față de vaporii lor sau față de gaze străine, cum ar fi aerul. Ele pot forma suprafețe despărțitoare față de alte lichide, căci unele lichide, cum sînt benzina și apa, nu se amestecă între ele în orice proporție. Substanțele în stare gazoasă se amestecă însă în orice proporție, indiferent de natura lor.

Solidele au formă proprie și volum constant (la temperatură constantă). Sînt două feluri de substanțe solide: cristalizate și amorfe. Marea majoritate a substanțelor solide sînt cristalizate, chiar atunci cînd cristalele componente nu pot fi decelate de ochiul liber; un bloc de gheață, o bucată de oțel sînt compuse din substanțe cristalizate.

Substanțele cristalizate se transformă în lichide, cînd sînt încălzite peste o anumită temperatură, numită *punctul de topire*. Lichidul obținut se transformă, prin răcire, la aceeași temperatură (*punct de solidificare*), în cristale. Punctul de topire nu variază decît foarte puțin cu presiunea.

Substanțele lichide se transformă în vapori, adică într-un gaz, cînd sînt încălzite la o anumită temperatură, numită *punct de fierbere*. Răciți la aceeași temperatură, vaporii se condensează trecînd în stare lichidă. Punctul de fierbere variază mult cu presiunea. De aceea, cînd se determină punctul de fierbere a unei substanțe, trebuie să se măsoare și presiunea la care s-a făcut determinarea. De obicei, ori de cîte ori este posibil, se indică punctul de fierbere al substanțelor la presiunea de 1 atmosferă (sau 760 mm coloană de mercur).

Volumul lichidelor și solidelor variază foarte puțin cu temperatura. Variațiile acestea se exprimă prin coeficienții de dilatație. Fizica ne învață cum se măsoară aceste mărimi. Volumul gazelor variază foarte mult cu temperatura, la presiune constantă. La rîndul ei, presiunea unei anumite cantități de gaz variază mult cu volumul și cu temperatura. Variațiile acestea

ascultă de anumite legi, a căror cunoaştere este importantă pentru înţelegerea comportării gazelor.

Relaţia volum-presiune la gaze. Să considerăm un litru dintr-un gaz la temperatură constantă, de ex. un litru de aer la 20°, închis la presiunea de

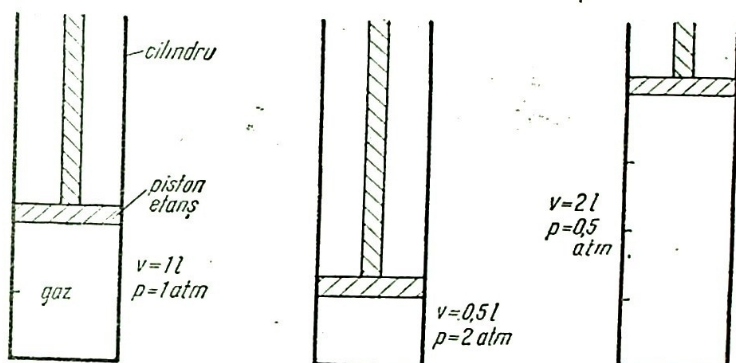


Fig. 20. Relaţia volum-presiune la gaze.

1 atm într-un cilindru cu piston, prevăzut cu un manometru. Prin comprimare pînă la un volum de 0,5 l, presiunea creşte la 2 atm; destins la un volum de 2 l, presiunea scade la 0,5 atm (fig. 20).

Din datele de mai sus rezultă că, la temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea sa. Dacă notăm volumul cu v şi presiunea cu p, putem scrie ecuaţia:

$$pv = \text{constant} \tag{1}$$

Produsul între presiunea şi volumul unui gaz este constant, la temperatură constantă. (Legea aceasta a fost descoperită de Boyle în 1662 şi independent de Mariotte, în 1679 şi se numeşte de aceea legea *Boyle-Mariotte.*)

Relaţiile volum-temperatură şi presiune-temperatură la gaze. Ne servim de un aparat similar celui din figura 20 dar prevăzut şi cu un termometru astfel încît se pot măsura temperatura şi presiunea gazului. Într-o primă experienţă variem temperatura gazului (prin încălzire sau răcire exterioară) şi mişcăm pistonul în sus sau în jos, astfel încît presiunea să rămînă aceeaşi ca la început. Dacă de ex. volumul gazului, la temperatura de 0°, era de 1 litru, constatăm că la 273° volumul este de 2 litri, iar la 136,5° el este de 1,5 litri. În general, *la presiune constantă, creşterea sau scăderea temperaturii cu 1° produce o creştere sau o scădere a volumului gazului cu 1/273 din volumul ocupat de acel gaz la 0°.* Dacă notăm cu v_0 volumul gazului la 0° şi cu v volumul gazului la temperatura t, putem scrie ecuaţia:

$$v = v_0 + \frac{1}{273} v_0 t = v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right). \tag{2}$$

Această relație, care exprimă variația volumului unui gaz cu temperatura, se numește *legea lui Gay-Lussac.*

Într-o altă experiență în care ne folosim de același aparat (fig. 20) fixăm pistonul într-o anumită poziție, adică menținem volumul constant și variem temperatura, măsurînd variațiile de presiune ce se produc. Constatăm că: *la volum constant, creșterea sau scăderea temperaturii cu 1° produce o creștere sau scădere a presiunii cu 1/273 din presiunea gazului la 0°.* Dacă notăm cu p_0 presiunea gazului la 0° și cu p presiunea gazului la temperatura t°, ajungem la expresia:

$$p = p_0 + \frac{1}{273} p_0 t = p_0\left(1 + \frac{t}{273}\right) \qquad (3)$$

Această expresie este cunoscută sub numele de *legea lui Charles.* Mărimea 1/273 este o constantă independentă de natura gazului și deci valabilă pentru toate gazele, dar numai la o temperatură mai înaltă, și o presiune mai joasă de anumite limite care variază de la un gaz la altul. Sub aceste limite se produc abateri progresive de la valoarea constantă 1/273.

Explicația fizică a legilor gazelor. Un litru de aer, la temperatura ambiantă, cîntărește 1,3 g; un litru de apă cîntărește circa 1000 g. Gazele au *densitate* mult mai mică decît solidele.

Un litru de apă de 100° cîntărește 960 g (sau, altfel spus, densitatea apei la 100° este 0,96); un litru de vapori de apă tot de 100° și de 1 atm cîntărește 0,6 g. Trecerea din starea lichidă în starea gazoasă, la temperatură constantă, este însoțită de o mărire considerabilă de volum. În cazul apei volumul crește de 1600 ori (la 100° și 1 atm). În gaze, materia este mult mai rarefiată decît în lichide și în solide. Aceasta explică unele proprietăți esențiale ale gazelor.

Substanțele de felul gazelor din aer, apa, hidrogenul, clorul etc. sînt alcătuite din molecule. Fără a ne ocupa pentru moment de forma sau compoziția moleculelor, să încercăm să ne formăm o imagine despre comportarea lor în cele trei stări de agregare.

În cristale particulele componente (care pot fi molecule, atomi sau ioni) ocupă poziții fixe, bine determinate în spațiu, după un plan geometric ordonat. Particulele care constituie cristalul sînt reținute în pozițiile lor prin forțe de atracție puternice. Forțele acestea permit numai mici abateri sau vibrații ale particulelor în jurul pozițiilor lor normale. Vibrațiile sînt cu atît mai ample, cu cît temperatura este mai ridicată. La atingerea temperaturii de topire, vibrațiile devin atît de mari încît construcția cristalului se năruie.

În lichid, particulele se mișcă liber unele față de altele. Forțele de atracție sînt însă încă destul de puternice pentru a menține un contact permanent între particulele în continuă mișcare. Aceasta explică faptul că lichidele curg, adică nu au formă proprie, dar au volum constant. Densitatea lichidelor nu diferă decît puțin de a cristalelor corespunzătoare. Aceasta dovedește că distanțele dintre particule în lichide sînt de același ordin de mărime ca în cristale.

În gaze, distanţele dintre molecule sînt incomparabil mai mari decît în lichide. Din această cauză, densitatea este mult mai mică. Distanţele medii dintre moleculele unui gaz, la presiunea atmosferică sau la presiuni mai mici, sînt atît de mari încît volumul ocupat de molecule este neînsemnat faţă de volumul total al gazului. De aceea în calcule, moleculele unui gaz sînt considerate ca puncte materiale cu volum neglijabil.

Moleculele gazului se mişcă liber. Cînd două molecule se ciocnesc în cursul mişcărilor lor, ele se resping elastic, ca două mingi sau două bile de biliard. Numărul ciocnirilor suferite de molecule este imens. O moleculă a unuia din gazele din aer suferă, la 0° şi 760 mm Hg, circa un miliard de ciocniri pe secundă cu alte molecule. În intervalul dintre două ciocniri, moleculele gazului se mişcă în linie dreaptă, cu viteze medii de cîteva sute de metri pe secundă. Ele îşi schimbă însă necontenit direcţia şi viteza, din cauza ciocnirilor cu alte molecule. Gazul ocupă astfel repede tot spaţiul din vasul în care este închis.

Se numeşte *difuziune* procesul prin care un gaz se amestecă cu alt gaz cu care vine în contact. Difuziunea este consecinţa normală a mişcărilor proprii ale moleculelor gazelor.

În mişcările lor, moleculele se ciocnesc nu numai între ele ci şi de pereţele vasului. Aceste ciocniri determină presiunea gazului. Presiunea depinde de numărul ciocnirilor şi de puterea lor. Cînd micşorăm la jumătate volumul, numărul ciocnirilor se dublează. Presiunea gazului este deci proporţională cu numărul ciocnirilor moleculelor. Astfel se explică legea Boyle-Mariotte. Presiunea unui gaz mai depinde, după cum s-a spus, şi de violenţa ciocnirilor. Aceasta variază cu temperatura gazului.

Mişcarea neîntreruptă, dezordonată, a moleculelor unui gaz (de asemenea a lichidelor şi, în parte, a solidelor) este provocată de o formă de energie internă a gazului, *energia cinetică* a moleculelor sale. Temperatura unui gaz este un efect al mişcărilor tuturor moleculelor sale. A ridica temperatura unui gaz înseamnă a mări energia cinetică a moleculelor sale. Aceasta explică fenomenele generalizate în legile lui Gay-Lussac şi Charles.

Teoria cinetică a gazelor este un capitol al fizicii clasice, care se ocupă, pe baza unor reprezentări mecanice şi statice, cu calculul energiilor cinetice ale moleculelor gazelor, al căldurilor specifice ale acestora şi al altor fenomene.

S-a arătat mai sus că legile gazelor sînt riguros valabile numai la temperaturi înalte şi la presiuni mai scăzute decît anumite limite (care variază de la o substanţă la alta). La presiuni mari şi temperaturi joase se observă abateri de la legile gazelor. Abaterile sînt cu atît mai mari cu cît moleculele substanţei sînt mai mari, temperatura gazului este mai apropiată de punctul de fierbere al substanţei şi presiunea este mai mare. Legile gazelor sînt deci valabile numai în condiţii ideale, adică în condiţii în care forţele de atracţie dintre molecule, despre care s-a vorbit, sînt neglijabile. La temperaturi joase şi presiuni mari volumul real al moleculelor nu mai este indiferent, iar distanţa între molecule scăzînd, aceste forţe încep să se manifeste. De aici provin abateri de la legile gazelor, abateri cu atît mai mari cu cît temperatura este mai scăzută şi presiunea mai mare. Legile acestor abateri sînt cunoscute, dar nu ne vom ocupa de ele acum.

Temperatura absolută. În scara termometrică obişnuită (introdusă de Celsius, în secolul al 18-lea) se notează, după cum se ştie, punctul de topire

al gheții și punctul de fierbere al apei cu 0°C, respectiv 100°C[1]. Restul scării termometrice se prelungește peste limitele acestor temperaturi.

O altă scară termometrică se bazează pe legea lui Gay-Lussac a gazelor. Ecuația (2) de mai sus se poate scrie și în forma:

$$v = v_0\left(\frac{273 + t}{273}\right) \qquad (4)$$

Din această ecuație se vede că atunci cînd $t = 273°C$ $v = 2v_0$, deci la 273°C volumul gazului este de două ori mai mare decît la 0°C, presiunea rămînînd neschimbată. Tot din ecuația (4) rezultă că, la —273°C, volumul gazului va fi $v = 0$; volumul se anulează. Pornind în mod similar de la ecuația (3) conchidem că, la —273°C, presiunea unui gaz devine egală cu zero.

Temperatura de —273°C este punctul zero al *scării de temperaturi absolute* și este numit *zero absolut* și notat 0°K[2]. Un grad în scara de temperaturi absolute este egal cu un grad în scara Celsius. Temperatura de 0°C este egală cu 273°K. Dacă se notează cu t o temperatură în grade Celsius, temperatura absolută corespunzătoare, T, va fi:

$$T = 273 + t \qquad (5)$$

Introducînd ecuația (5) în ecuația (4) obținem următoarea expresie, valabilă la presiune constantă:

$$v = \frac{v_0 T}{273} \qquad (6)$$

Așadar, cunoscînd volumul v_0 al unui gaz la 273°K, putem calcula volumul său v, la o temperatură T, dacă presiunea rămîne aceeași. În general, dacă este cunoscut volumul v_1 al unui gaz la temperatura absolută T_1, putem calcula volumul v_2 al acestui gaz, la temperatura absolută T_2 (presiunea rămînînd constantă), cu ajutorul ecuației următoare:

$$v_2 = \frac{v_1 T_2}{T_1} \qquad (7)$$

În mod similar se deduce din ecuația (3), o ecuație a variației presiunii cu temperatura, la volum constant:

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} \qquad (8)$$

---

[1] La notarea temperaturii în scara Celsius, litera C se omite uneori.

[2] În onoarea lui William Thomson, lord *Kelvin* (1824—1907), care a introdus această scară de temperaturi.

Ecuațiile (7) și (8) sînt alte forme ale legilor lui Gay-Lussac și Charles, pe care le putem formula acum astfel:

la presiune constantă, volumul unui gaz este direct proporțional cu temperatura absolută; la volum constant, presiunea unui gaz este direct proporțională cu temperatura absolută.

Afirmația de mai sus, potrivit căreia la temperatura de 0°K volumul și presiunea gazelor se anulează, trebuie înțeleasă astfel: la temperatura de zero grade absolute, mișcările termice ale moleculelor sale încetează complet. (De fapt ar înceta dacă un gaz ar putea fi răcit la 0°K, numai mișcările de translație în spațiu. Moleculele compuse din mai mulți atomi mai posedă energie sub formă de vibrații ale atomilor în interiorul moleculei.) În consecință, la 0°K volumul gazului s-ar reduce la volumul propriu-zis al moleculelor sale care, după cum se știe, este foarte mic comparativ cu volumul aceluiași gaz la temperaturi înalte și presiuni joase. În realitate, nici un gaz nu poate fi răcit la zero absolut, fiindcă înainte de a atinge această temperatură, gazele se transformă în lichide sau solide (care nu ascultă de legile gazelor). Scara temperaturilor absolute poate fi dedusă și din alte considerații fizice decît cele expuse mai sus, bazate pe teoria cinetică a gazelor.

Legea volumelor la combinarea gazelor. La descompunerea apei prin electricitate, volumul hidrogenului format este de două ori mai mare decît al oxigenului (ambele volume fiind măsurate la aceeași temperatură și presiune). La sinteza apei, două volume de hidrogen se combină cu un volum de oxigen. Apa formată ocupă în stare de vapori două volume.

La sinteza acidului clorhidric din hidrogen și clor, un volum de hidrogen și un volum de clor dau două volume de acid clorhidric. Pe de altă parte, trei volume de hidrogen se combină cu un volum de azot pentru a da două volume de amoniac. Putem deci scrie următoarele egalități:

Hidrogen	+	Clor	=	Acid clorhidric
1 litru		1 litru		2 litri
Hidrogen	+	Oxigen	=	Apă (vapori)
2 litri		1 litru		2 litri
Hidrogen	+	Azot	=	Amoniac
3 litri		1 litru		2 litri

Generalizînd conchidem că:

volumele gazelor care se combină și volumele substanțelor formate (dacă acestea sînt gazoase) sînt în raport de numere întregi, mici (*Gay-Lussac*, 1808).

Legea lui Avogadro. Volumul, presiunea și temperatura unui gaz depinzînd numai de numărul și de energia cinetică a moleculelor sale, nu și de natura chimică a acestora, urmează că:

volume egale de gaze, la aceeași presiune și temperatură, conțin aceiași număr de molecule.

Aceasta este una din formele în care poate fi exprimată teoria sau *legea lui Avogadro* (1811). Din această lege simplă decurg o serie de concluzii importante.

Cea mai simplă ipoteză cu privire la structura moleculelor elementelor, cum sînt hidrogenul, clorul, oxigenul și azotul, este că acestea sînt compuse dintr-un singur atom (moleculele combinațiilor dintre aceste elemente sînt compuse firește din mai mulți atomi). Dacă această ipoteză ar fi justă, dintr-un volum de hidrogen și un volum de clor ar trebui să rezulte *un volum* de acid clorhidric; din două volume de hidrogen și unul de oxigen, ar trebui să rezulte *un volum* de vapori de apă, iar din trei volume de hidrogen și unul de azot, ar trebui să rezulte *un volum* de amoniac. În realitate rezultă, după cum am văzut, cîte două volume din aceste combinații.

Faptul acesta se explică simplu dacă moleculele elementelor gazoase, cum sînt hidrogenul, clorul, oxigenul și azotul, sînt compuse din doi atomi, avînd deci formulele: H_2, Cl_2, O_2 sau N_2. Dacă admitem că un litru de hidrogen conține un număr foarte mare, *n*, de molecule H_2, iar un litru de clor,

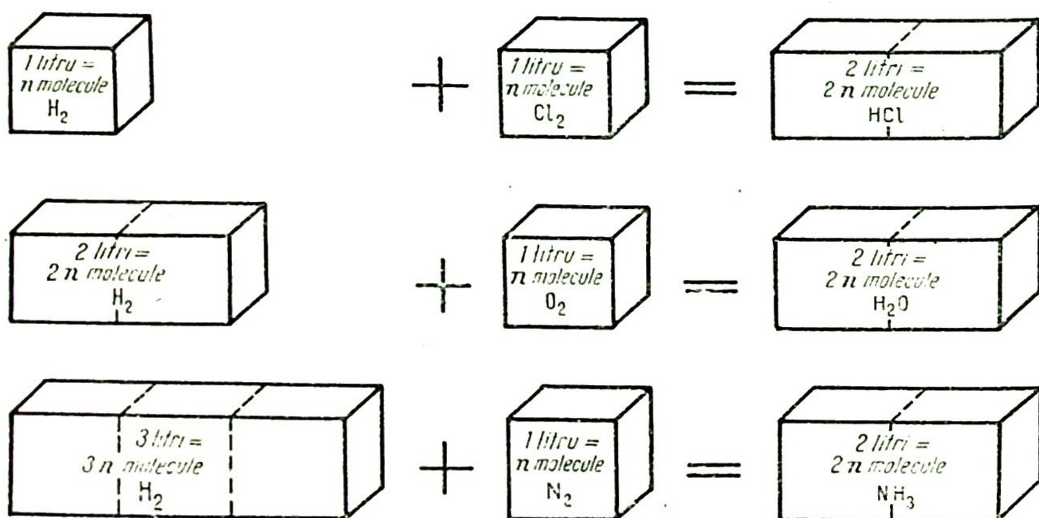


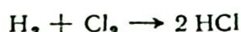
Fig. 21. Legea volumelor la combinarea gazelor explicată prin compoziția biatomică a moleculelor elementelor: hidrogen, clor, oxigen și azot.

oxigen etc., de aceeași temperatură și presiune, conțin fiecare de asemenea cîte n molecule de Cl_2, O_2 etc., atunci legea volumelor la combinarea gazelor poate fi reprezentată prin figura 21. Putem deci scrie ecuații chimice ca:

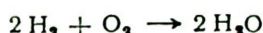


$$n\,H_2 + n\,Cl_2 \longrightarrow 2n\,HCl$$

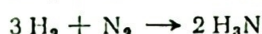
De obicei simplificăm asemenea ecuații cu n, ajungînd la ecuațiile chimice obișnuite:



$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$



$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$



$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,H_3N$$

Faptul că moleculele H_2, O_2, N_2, Cl_2 (și de asemenea F_2, Br_2 și I_2) sînt compuse din doi atomi a fost stabilit și prin diferite alte metode fizice exacte, între altele prin spectrometria de masă.

Numărul lui Avogadro. Mol. Am arătat mai sus că volume egale de gaze, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule. Prin diferite metode fizice s-a găsit că 2 grame de hidrogen (H_2), 32 grame de oxigen (O_2), 71 grame de clor (Cl_2), 36,5 grame de acid clorhidric (HCl), 18 grame de apă (H_2O), 34 grame de hidrogen sulfurat (H_2S), conțin fiecare un număr de molecule egal cu 6×10^{23}. Acest număr, notat cu N, a fost numit *numărul lui Avogadro.*

Numim **mol** *acea cantitate dintr-o substanță care conține un număr de particule egal cu numărul lui Avogadro* (6×10^{23}).

Prin cuvîntul „particulă" înțelegem aici atomi (de ex. H, O, Cl, S, Na, Fe etc.), molecule (de ex. H_2, O_2, Cl_2, HCl, H_2O, H_2S, NH_3 etc.), ioni pozitivi (H^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} etc.) sau negativi (Cl^-, O^{2-} etc.), grupe de ioni care sînt în ansamblu neutre din punct de vedere electric (Na^+Cl^-, $Ca^{2+}2Cl^-$, $2Na^+SO_4^{2-}$, $Fe^{2+}S^{2-}$ etc.), electroni.

Conform definiției de mai sus, un mol de oxigen molecular conține 6×10^{23} molecule O_2 și, binențeles, un număr dublu de atomi de oxigen, $2 \times 6 \times 10^{23} = 1{,}2 \times 10^{24}$ atomi O, adică doi moli de atomi de oxigen. Un mol de clorură de sodiu (NaCl) este alcătuit din 6×10^{23} perechi de ioni de clor și de sodiu, adică însumează un mol de ioni Na^+ și un mol de ioni Cl^-.

Între numărul de particule conținut într-un mol de substanță și masa acestei cantități de substanță există o relație importantă.

Masa unui mol de substanță, exprimată în grame, este numeric egală cu masa relativă a particulei substanței.

---

1 mol de hidrogen atomic (H)	=	1 gram H
1 mol de hidrogen molecular (H_2)	=	2 grame H_2
1 mol de apă (H_2O)	=	18 grame H_2O
1 mol de clorură de sodiu (NaCl)	=	58,5 grame NaCl etc.

Volum molar. Determinarea masei moleculare a substanțelor gazoase. Densitatea gazelor. Legea lui Avogadro ne pune la dispoziție o metodă exactă pentru determinarea masei moleculare a substanțelor gazoase.

Numim volum molar, V, volumul ocupat de un mol dintr-un gaz. Cum toate gazele conțin același număr de molecule în volume egale (la aceeași temperatură și presiune), *volumele molare ale tuturor gazelor, la presiune și temperatură constantă, sînt egale.*

Se obișnuiește să se compare între ele volumele gazelor la temperatura de 0°C și presiunea de 1 atm, adică în așa-numite *condiții normale*. Volumul molar în condiții normale, V_0, este același pentru toate gazele, anume:

$$V_0 = 22,4 \text{ litri} \tag{9}$$

Valoarea aceasta variază puțin de la gaz la gaz. În general, cu cît presiunea este mai mare și temperatura mai scăzută (mai apropiată de punctul de fierbere, la presiunea respectivă), diferențele între valorile volumelor molare ale diferitelor gaze sînt mai mari.

Masa moleculară a unei substanțe gazoase este deci numeric egală cu masa, exprimată în grame, a 22,4 l de gaz măsurat la 0°C și 1 atm. Cum este incomod să măsurăm această masă, ne servim în realitate de noțiunea de densitate. Potrivit definiției, densitatea este egală cu raportul dintre masă (exprimată în grame) și volum (exprimat în litri, în cazul gazelor):

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{10}$$

Dacă luăm masa, m, egală cu masa unui mol, M, iar volumul egal cu volumul molar, V, densitatea este:

$$\rho = \frac{M}{V} \tag{11}$$

Cunoscînd densitatea, ρ_0, a unui gaz în condiții normale, masa unui mol, M, numeric egală cu masa sa moleculară, va fi:

$$M = 22,4\ \rho_0 \tag{12}$$

Exemplu. Densitatea oxigenului, în condiții normale, este 1,43 grame pe litru. De aici se calculează masa unui mol de oxigen:

$$M = 22,4 \times 1,43 = 32 \text{ g}$$

Masa moleculară a oxigenului fiind (aproximativ) 32, masa sa atomică va fi 16 (v. tabela p. 29).

Densitatea unei substanțe gazoase la temperatura și presiunea ambiantă, în special a gazelor greu condensabile (așa-numitele gaze permanente), se determină prin cîntărirea unui balon de sticlă, prevăzut cu un robinet și umplut cu gazul respectiv la presiune cunoscută. Se evacuează apoi balonul cu o pompă de vid și se cîntărește din nou balonul gol. În loc de a goli complet balonul, ceea ce este uneori greu de realizat, se cîntărește balonul umplut cu aer, oxigen sau un alt gaz, de densitate cunoscută (și la aceeași presiune ca în prima

cîntărire). Volumul balonului se află o dată pentru totdeauna cîntărindu-l plin cu apă, de temperatură cunoscută (densitatea apei, la diferite temperaturi, fiind foarte exact cunoscută).

Se utilizează baloane de sticlă subțire, cu volumul de aproximativ un litru. Cîntăririle trebuie să fie efectuate cu o exactitate de 0,1 mg sau chiar mai exact dacă folosim baloane mai mici (din lipsă de gaz). Pentru a elimina erorile datorite principiului lui Arhimede și altor cauze, așezăm pe al doilea taler al balanței un balon de volum egal cu cel ce conține gazul.

Se cunosc metode care permit măsurarea densităților vaporilor unor substanțe care la temperatura ambiantă sînt solide sau lichide, dar care la temperatură mai ridicată (ajungînd pînă la cîteva sute de grade) se transformă în vapori. Firește masele moleculare calculate din densitățile măsurate în acest mod sînt cu atît mai inexacte cu cît vaporii respectivi se abat mai mult de la legile gazelor. Totuși aceste măsurători ne sînt de mare folos, căci ne permit să decidem dacă masa unei substanțe este egală cu cea corespunzînd formulei uzuale sau este un multiplu al ei.

Din motive practice densitatea unui gaz se exprimă adesea comparativ cu densitatea aerului. Se numește *densitate relativă* a gazului (simbol d) raportul între densitatea lui și densitatea aerului uscat, la aceeași temperatură și presiune:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{aer}} \tag{13}$$

Folosind relația (11) putem scrie:

$$d = \frac{M/V}{M_{aer}/V_{aer}} = \frac{M}{M_{aer}}$$

Volumele molare fiind identice în aceleași condiții de temperatură și presiune, V s-a simplificat cu V_{aer}.

Masa moleculară medie a aerului este 28,9; obținem deci:

$$d = \frac{M}{28{,}9} \tag{14}$$

Amestecuri de gaze. Presiune parțială. Cînd se amestecă două sau mai multe gaze, la presiune și temperatură constantă, volumul amestecului rezultat este egal cu suma volumelor gazelor dinainte de amestecare. Acest lucru permite exprimarea compoziției unui amestec de gaze în procente de volum. Astfel aerul este un amestec de 21 volume oxigen și 78 volume azot (și alte gaze în proporții foarte mici).

Fiecare gaz din amestec, dacă ar ocupa singur tot volumul disponibil, ar avea o anumită presiune (evident mai mică decît cea a amestecului), numită *presiune parțială*.

Suma presiunilor parțiale p_1, p_2, p_3... este egală cu presiunea totală p a amestecului de gaze:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \tag{15}$$

Presiunea parțială, p_1, a unui gaz este proporțională cu presiunea totală și cu procentul de volum, x_1, al gazului din amestec:

$$p_1 = \frac{x_1}{100} \times p \tag{16}$$

Astfel în aer de 760 mm Hg presiunea parțială a oxigenului este:

$$p_{O_2} = \frac{21}{100} \times 760 = 159{,}6 \text{ mm Hg}$$

Calcule chimice. Chimia este o știință cantitativă. Aceasta înseamnă că un chimist trebuie să știe despre o reacție chimică mai mult decît simplul fapt că ea are loc; el trebuie să știe să calculeze cantitățile de substanțe care intră sau ies din reacția chimică. Aceste cantități pot fi exprimate în moli, grame, kilograme, litri, concentrații procentuale etc.

Calculele chimice se bazează pe generalizările cuprinse în legile chimiei și exprimate în parte, într-o formă simplă, în ecuațiile chimice. Am văzut la pagina 62 un exemplu simplu de astfel de calcul.

Cunoscînd relația dintre masă atomică și mol, putem citi în două feluri o ecuație chimică. Să considerăm de exemplu reacția de formare a apei din elemente:



$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Aceasta poate fi citită astfel: *a.* 2 molecule de hidrogen reacționează cu 1 moleculă de oxigen pentru a forma 2 molecule de apă, sau: *b.* 2 moli de hidrogen molecular reacționează cu 1 mol de oxigen molecular pentru a forma 2 moli de apă.

Transformînd în moli o cantitate cunoscută de substanță, putem calcula ușor cantitățile necunoscute de substanțe, exprimate tot în moli, implicate în această reacție. Dacă la reacție participă gaze, aceste cantități exprimate în moli, se pot transforma în unități de volum, folosind legile gazelor și știind că volumul molar este 22,4 litri, la 0°C și 1 atm.

Recomandări pentru calculul cantităților de substanțe care iau parte sau rezultă din reacții chimice:

a. Se scrie întîi ecuația chimică a reacției.

b. Se exprimă în moli cantitățile date de substanțe

c. Din aceste date se calculează, în moli, ținînd seama de coeficienții din ecuația chimică, cantitățile necunoscute de substanțe.

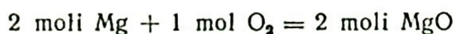
d. Valorile aflate se transformă în unitățile cerute (grame, kilograme, litri etc.).

Un exemplu: Cîți litri de oxigen de 0° și 1 atm se combină cu 6 grame de magneziu și cîte grame de oxid de magneziu rezultă din reacție?

a. $2\ Mg + O_2 = 2\ MgO$

b. Masa atomică a magneziului fiind 24 (v. tabela p. 29), 6 g de Mg reprezintă 6/24 = = 0,25 moli Mg.

c. Ecuația chimică ne arată că 2 moli de magneziu se combină cu 1 mol de oxigen pentru a da 2 moli de oxid de magneziu:



$$2 \text{ moli } Mg + 1 \text{ mol } O_2 = 2 \text{ moli } MgO$$

De aici conchidem: dacă 2 moli Mg se combină cu 1 mol O_2, 0,25 moli Mg se vor combina cu 0,25/2 = 0,125 moli O_2.

În mod asemănător se calculează că din reacție vor rezulta 0,25 moli MgO.

d. Știind că la 0° și 1 atm 1 mol de oxigen ocupă 22,4 litri, se poate face transformarea în litri:

$$0{,}125 \times 22{,}4 = 2{,}8 \text{ l } O_2 \text{ (necesar reacției)}$$

Un mol de oxid de magneziu fiind 24+16=40 g (v. tabela p. 29), se poate calcula cantitatea în grame:

0,25 × 40 = 10 g MgO (rezultat din reacție)

SCURT ISTORIC

Legile gazelor erau cunoscute încă din secolul al 17-lea și al 18-lea, dar importanța lor pentru chimie a fost recunoscută abia la începutul secolului al 19-lea, o dată cu descoperirea legii combinării gazelor în proporții de volume constante (de către Gay-Lussac, 1808). Legea aceasta a volumelor la combinarea gazelor a fost explicată, în 1811, de fizicianul Amedeo Avogadro, care trăia la Torino în Italia. Dalton, care după cum s-a arătat, a interpretat legile proporțiilor prin teoria atomică, nu admitea însă ideea că volume egale de gaze conțin un număr egal de molecule și nici pe aceea că moleculele elementelor gazoase obișnuite sînt compuse din doi atomi. Din această cauză, în prima jumătate a secolului al 19-lea, echivalenții chimici erau adesea confundați cu masele atomice (v.p. 62). Semnificația adevărată și marea importanță a legii lui Avogadro pentru determinarea maselor moleculare a fost recunoscută de chimistul italian Stanislao Cannizzaro, în anul 1858. Începînd din acest an s-a admis în toată lumea că masa atomică a oxigenului este 16 și prin urmare formula apei este H_2O (și nu HO cum se crezuse înainte, cînd se admitea că masa atomică a oxigenului este 8).

EXERCIȚII

1. Știind că un gaz la presiunea de 1 atmosferă ocupă un volum de 25 litri, să se calculeze volumul acestui gaz la 10 atmosfere.

2. Ce volum ocupă la 350° și 1 atm o cantitate de gaz care în condiții normale are un volum de 18 litri?

3. La ce temperatură un gaz își mărește volumul cu 20% față de volumul pe care îl are la 0°, presiunea rămînînd neschimbată?

4. Un m^3 de hidrogen, măsurat la 0° și 1 atm, este comprimat într-un vas cu capacitatea de 15 l; se încălzește apoi la 180°. Care va fi presiunea finală din vas?

5. Cîți moli de atomi de fer se găsesc în 1,4 g fer?

6. Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc în 5 moli de oxigen molecular?

7. Cîți moli de atomi de hidrogen sînt conținuți în 0,5 moli de amoniac (NH_3)?

8. Știind că sarcina electrică a unui electron este de $1{,}602 \times 10^{-19}$ coulombi, să se calculeze sarcina unui mol de electroni.

(*Indicație*: se va folosi o valoare mai exactă a numărului lui Avogadro, $N = 6{,}023 \times 10^{23}$.)

9. Cîte grame reprezintă un mol din următorii compuși: fluorură de litiu (LiF), clorură de sodiu (NaCl), bromură de potasiu (KBr)?

10. Să se calculeze masa în grame a 6×10^{23} molecule de oxid de carbon (CO).

11. Într o lampă de radio, presiunea este de 0,000001 mm col. Hg. Să se calculeze cîte molecule de gaz se află într-un cm³ din spațiul din interiorul lămpii.

12. Cunoscînd numărul lui Avogadro, $N = 6 \times 10^{23}$, și masele atomice relative (v. tabela p. 29), să se calculeze masele în grame ale atomilor de H, C și O, și ale moleculelor H_2O, NH_3 și CH_4.

13. Se consideră o cutie închisă, avînd un volum de 10 cm³. Se cere:

a. Ce presiune ar domni în cutie, la 0°C, dacă aceasta ar conține o sută de miliarde de molecule de oxigen?

b. Dar dacă ar conține același număr de molecule de hidrogen?

c. Ce volum ar trebui să aibă cutia, în cele două cazuri, pentru ca cele două cantități de gaz să se găsească la o presiune de 1 atmosferă, la 0°C?

14. Cîte grame de clor gazos (Cl_2) trebuie dizolvate în 50 grame de apă pentru a obține o soluție care să conțină de o mie de ori mai multe molecule de apă decît molecule de clor?

(*Indicație*: se neglijează, în calcule, reacția clorului cu apa.)

15. Un litru dintr-un gaz cîntărește, la 0° și 1 atm, 1,25 grame. Care este masa moleculară a gazului?

(*Indicație*: se determină care este masa a 22,4 litri.)

16. Ce densitate, exprimată în g/l, la 0° și 1 atm și ce densitate relativă față de aer are un gaz cu masa moleculară 16?

17. Ce densitate, exprimată în g/l, are la 0° hidrogenul comprimat la 200 atm, considerînd că abaterile de la legile gazelor sînt neglijabile?

(*Indicație*: se calculează volumul molar la 200 atm.)

18. Să se calculeze densitatea în g/l, la 0° și 1 atm, și densitatea relativă față de aer a metanului (CH_4), amoniacului (NH_3) și acidului clorhidric gazos (HCl).

19. *a.* Scrieți ecuția chimică a reacției de formare a amoniacului (NH_3) din hidrogen (H_2) și azot (N_2).

b. Cîți moli de hidrogen se consumă pentru a obține 0,06 moli de amoniac ?

20. Cîți moli de oxigen (O_2) sînt necesari pentru arderea a 5 moli de oxid de carbon (CO) la bioxid de carbon (CO_2)?

21. Cîte molecule de hidrogen (H_2) și cîte de clor (Cl_2) reacționează pentru a da un mol de acid clorhidric (HCl)?

22. Hidrazina, o substanţă cu formula N_2H_4, este folosită drept combustibil de rachetă. Prin arderea ei cu apă oxigenată (H_2O_2), în motoarele rachetelor, se formează azot şi apă.

a. Scrieţi ecuaţia acestei reacţii chimice.

b. Cu cîte kilograme de apă oxigenată trebuie amestecat 1 kg de hidrazină pentru ca amîndouă substanţele să reacţioneze în întregime?

23. Să se calculeze în procente conţinutul de cupru al clorurii cuproase ($CuCl$) şi al clorurii cuprice ($CuCl_2$).

(*Indicaţie*: calculul se face pe baza unei cantităţi de un mol.)

24. Ştiind că în metan carbonul este combinat covalent cu hidrogenul în raportul 3 : 1 în greutate şi că un mol de metan reprezintă 16 g, să se deducă formula metanului.

CAPITOLUL VIII

IONI. ELECTROLIZĂ. STRUCTURA CRISTALELOR

Despre substanțe ionice și despre ioni. După cum s-a arătat mai sus, există două tipuri principale de legături chimice: *covalențe* și *electrovalențe*. Covalențele sînt acele legături chimice care unesc atomii între ei în molecule. Substanțele compuse din molecule se numesc de aceea *substanțe covalente*.

Există un al doilea tip de substanțe, compuse din particule purtînd sarcini electrice de semn contrar, atrăgîndu-se reciproc prin forțe de atracție electrostatice. Asemenea particule se numesc *ioni*, iar substanțele compuse din ioni poartă numele de *substanțe ionice*. Substanțele ionice sînt compuse din ioni pozitivi și din ioni negativi, aflați într-un astfel de raport încît numărul sarcinilor să se compenseze. De aceea substanțele ionice sînt electroneutre.

Ionii sînt de două feluri. Unii ioni, compuși dintr-un singur atom (ionii monoatomici), iau naștere din atomi, fie prin cedare de electroni, fie prin acceptare de electroni. Atomii care au pierdut electroni devin *ioni pozitivi*, cei care au încorporat electroni devin *ioni negativi*. Ionii proveniți din atomii elementelor grupelor principale au un înveliș electronic de gaz rar; în general au un înveliș exterior de opt electroni, un octet complet. Se cunosc și ioni compuși din mai mulți atomi (ioni poliatomici sau ioni complecși). Ionii poliatomici sînt deci niște molecule purtînd sarcini electrice, pozitive sau negative. În interiorul ionilor poliatomici, atomii sînt uniți prin covalențe.

Cunoștințele noastre despre ioni provin mai ales din studiul substanțelor ionice în stare lichidă și anume în soluție sau în topituri, precum și din studiul cristalelor substanțelor ionice (cristale ionice).

Electroliza. Cuvîntul *electroliză* înseamnă separare, descompunere prin electricitate. Pot fi descompuse prin electricitate, adică supuse electrolizei, numai substanțele compuse din ioni. Acestea poartă și numele de *electroliți*. Electroliții suferă electroliză numai în condiții în care ionii sînt liberi să se miște, adică în substanțe în stare lichidă (topite) sau în soluție, în dizolvanți potriviți.

În stare solidă, cristalizată, sau în stare gazoasă, substanțele ionice nu pot fi electrolizate. În stare solidă, ionii ocupă poziții fixe în cristal, după cum vom vedea mai departe. În stare gazoasă ionii de semn contrar sînt asociați cîte doi, patru sau mai mulți. Clorura de sodiu, la temperatură

foarte ridicată, formează vapori compuşi din *perechi de ioni*, $Na^{+}Cl^{-}$ (ce nu trebuie confundate cu moleculc, căci nu conţin covalenţe).

Un aparat de electroliză se compune din următoarele părţi principale: 1. o *sursă de curent electric* (pilă, acumulator sau dinam), posedînd un pol

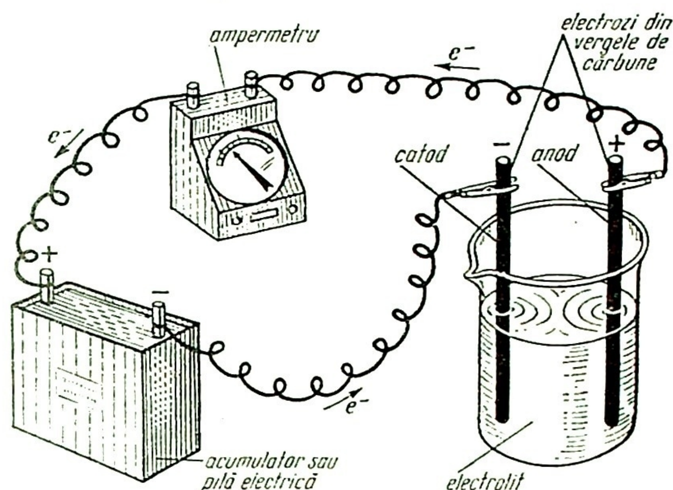


Fig. 22. Aparat de electroliză.

negativ şi un pol pozitiv. Sursa de curent poate fi asemuită cu o pompă aspiratoare-respingătoare de electroni. Ea trimite pe la polul negativ electroni într-un circuit exterior şi primeşte simultan un număr egal de electroni pe la polul pozitiv; 2. *electrolitul* sau lichidul supus electrolizei, conţinut într-un vas de formă adecvată; 3. doi *electrozi* construiţi dintr-un material bun conducător de electricitate (un metal sau cărbune de electrozi), muiaţi în electrolit. Unul din electrozi, numit *catod*, este legat printr-un conductor electric (o sîrmă, de obicei de cupru) de polul negativ, iar celălalt electrod, numit *anod*, este legat în mod similar de polul pozitiv al sursei de curent.

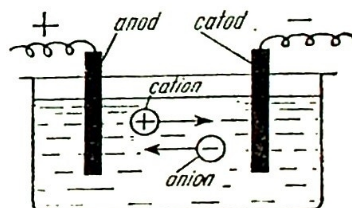


Fig. 23. Transportul curentului electric printr-un electrolit.

Este util să se monteze în circuitul electric şi un ampermetru pentru a măsura intensitatea (în amperi) a curentului folosit în electroliză. Pentru unele scopuri este de asemenea necesar să se cunoască diferenţa de potenţial, în volţi, aplicată la electrozi. În figura 22 este redată schema generală a unui aparat de electroliză.

Electroliţii, ca şi metalele, permit trecerea curentului electric, sînt *conductori* electrici. Mecanismul conducerii curentului electric este însă diferit. Prin metale trec numai electroni. Metalul nu suferă prin aceasta nici o modificare chimică. Electricitatea este transportată prin electroliţi de către ioni (fig. 23). Ionii pozitivi se mişcă înspre electrodul negativ (catod)

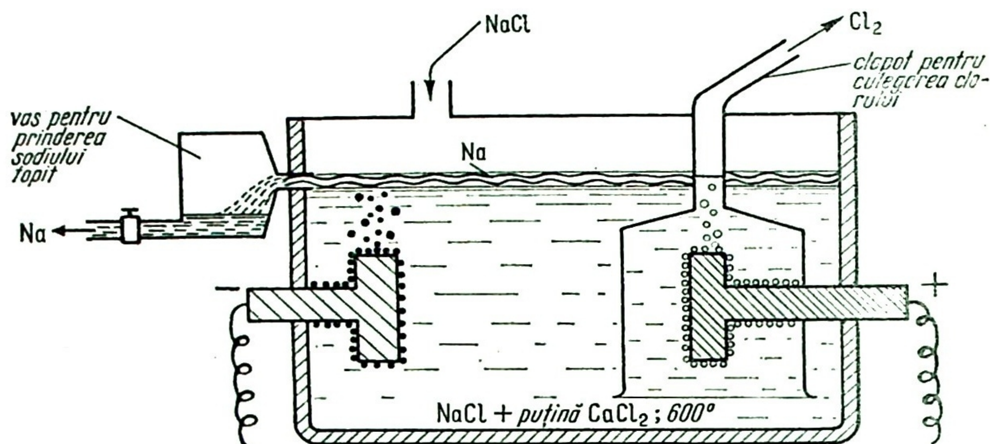


Fig. 24. Schema unui aparat industrial pentru electroliza clorurii de sodiu topite.

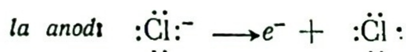
de care sînt atrași; de aceea ionii pozitivi sînt numiți *cationi*. Ionii negativi se mișcă spre electrodul pozitiv (anod) și se numesc de aceea *anioni*. Transportul electricității prin electroliți este deci însoțit de un transport de substanțe (ioni) avînd loc în două sensuri opuse. Cînd vin în contact cu catodul, cationii primesc de la acesta electroni; cînd vin în contact cu anodul, anionii cedează acestuia electroni. La electrozi se produc transformări chimice ale ionilor în alte substanțe, au loc reacții chimice.

1. *Electroliza clorurii de sodiu topite.* Punctul de topire al clorurii de sodiu pure este 801°, dar prin adăugare de clorură de calciu se obține un amestec care se topește pe la 600°. Acesta servește drept electrolit. Catodul este de fer, iar anodul de cărbune. Reacția se folosește pentru obținerea sodiului metalic, firește alături de clor. Sodiul metalic, mai ușor decît electrolitul, se adună în stare topită (p.t. 98°) deasupra acestuia și curge din aparat. Clorul, care este un gaz, se evacuează pe la partea superioară (fig. 24). Aparatul se alimentează continuu cu clorură de sodiu.

Clorura de sodiu topită este compusă din ioni de sodiu și ioni de clor. Reacțiile care se petrec în cursul electrolizei sînt următoarele:



la catod: $Na^+ + e^- \longrightarrow Na\colon$



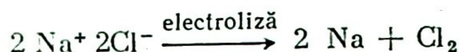
la anod: $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:^- \longrightarrow e^- + :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot$

Se formează deci atomi de sodiu (sodiu metalic) și atomi de clor. Aceștia din urmă nu pot exista în stare liberă, ci se unesc cîte doi formînd molecule de clor:



$$2\ :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Ecuaţia chimică totală a electrolizei clorurii de sodiu se obţine însumînd aceste ecuaţii ale reacţiilor parţiale:

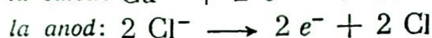


$$2\,Na^+\,2Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} 2\,Na + Cl_2$$

2. *Electroliza clorurii de cupru în soluţie apoasă.* Clorura de cupru (mai exact clorura cuprică) este o substanţă verde, uşor solubilă în apă, cu formula $CuCl_2$. Folosim pentru electroliză un aparat similar celui din fig. 22, cu diferenţa că anodul este amenajat pentru culegerea unui gaz, ca în fig. 19 (p. 59). Electrozii sînt de platină sau de cărbune. La catod se depune cupru metalic, la anod se degajă clor:



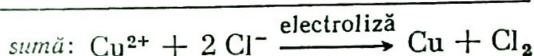
la catod: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$



la anod: $2\,Cl^- \longrightarrow 2\,e^- + 2\,Cl$



$2\,Cl \longrightarrow Cl_2$



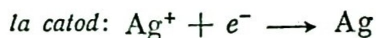
sumă: $Cu^{2+} + 2\,Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} Cu + Cl_2$

Soluţiile apoase ale substanţelor ionice conduc deci curentul electric şi suferă electroliză la fel ca substanţele ionice pure, în stare topită. În aparenţă, apa nu ia parte la reacţie. În realitate ea joacă un rol important, după cum vom vedea mai tîrziu. Alţi solvenţi nu dizolvă electroliţii sau chiar cînd îi dizolvă, soluţiile obţinute nu conduc sau conduc rău curentul electric.

După cum se vede, din exemplele de mai sus, ecuaţiile chimice se pot aduna (sau scădea) la fel ca cele algebrice, reducîndu-se termenii care apar în ambii membri ai ecuaţiei. Suma algebrică a sarcinilor pozitive şi negative este constantă în ambii membri ai ecuaţiei chimice.

3. *Electroliza clorurii de sodiu în soluţie apoasă.* Folosim un aparat de electroliză ca acela din figura 19. Ionii de clor se mişcă spre anod, iar ionii de sodiu spre catod. La anod se petrec aceleaşi reacţii ca la electroliza clorurii de cupru; se degajă clor. La catod se petrece o reacţie diferită, mai complicată, pe care o vom studia mai tîrziu; se degajă hidrogen. În soluţie rămîne hidroxid de sodiu.

4. *Electroliza azotatului de argint în soluţie apoasă.* Azotatul de argint este o substanţă incoloră, cristalizată, solubilă în apă, cu formula $AgNO_3$. Ea este compusă din ioni de argint, Ag^+, şi din ioni de azotat, NO_3^-. Transportul curentului se face prin aceşti ioni. La catod se depune argint metalic:



la catod: $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

La anod se petrece o reacţie mai complicată; se degajă oxigen. În soluţie rămîne acid azotic, HNO_3.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4$, este o substanţă cristalizată, albastră. Soluţia apoasă, supusă electrolizei într-un aparat ca acela din fig. 19, suferă transformări asemănătoare celor descrise la electroliza azotatului de argint.

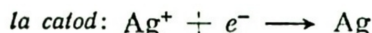


la catod: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

La anod se degajă oxigen, iar în soluție rămîne acid sulfuric, H_2SO_4.

Ionii de azotat, NO_3^- și de sulfat, SO_4^{2-}, sînt compuși din atomi de azot, respectiv de sulf și atomi de oxigen, legați între ei prin covalențe obișnuite. Acești *ioni poliatomici* sau *ioni complecși* sînt deci niște molecule purtînd sarcini electrice negative (anioni complecși). Se cunosc și cationi complecși (de exemplu ionul de amoniu, NH_4^+).

5. *Dizolvarea anozilor metalici.* Dacă în electroliza azotatului de argint, descrisă mai sus, folosim un anod de argint (catodul fiind compus din orice metal ce nu reacționează cu apa sau din cărbune), la catod se petrece aceeași reacție ca mai sus; se descarcă cationi de argint și se depune argint metalic:



la catod: $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

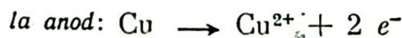
La anod se petrece reacția inversă: argintul metalic pierde electroni și se dizolvă ca ion de argint:



la anod: $Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$

Întreg procesul constă deci dintr-un transport de metal, de la anod la catod. Electrolitul, compus dintr-o soluție de $AgNO_3$, nu își schimbă compoziția, nici concentrația (atîta timp cît mai rămîne argint metalic la anod).

Printr-o electroliză de acest fel se obține industrial cupru foarte pur, numit *cupru electrolitic*, folosit în mari cantități pentru fabricarea conductorilor electrici. Într-o baie de sulfat de cupru se suspendă anozi de cupru impur și catozi făcuți din tablă subțire de cupru pur. În cursul electrolizei anodul se dizolvă, iar pe catod se depune cupru pur:



la anod: $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

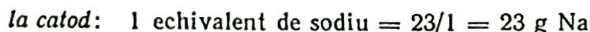


la catod: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

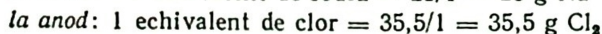
Impuritățile se adună ca un noroi, pe fundul băii.

Legea echivalenților în electroliză. *Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi, în cursul unei electrolize, sînt proporționale*: a. *cu cantitatea de electricitate trecută și* b. *cu echivalenții chimici ai substanțelor* (*legea lui Faraday*).

Experiențe numeroase au arătat că o cantitate de electricitate de 96 500 coulombi depune sau dizolvă un echivalent dintr-un element (v. p. 61). Așa de exemplu, în electroliza nr. 1 de mai sus, la trecerea a 96 500 coulombi se formează:

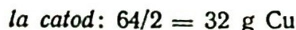


la catod: 1 echivalent de sodiu = 23/1 = 23 g Na

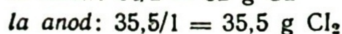


la anod: 1 echivalent de clor = 35,5/1 = 35,5 g Cl_2

În electroliza nr. 2 de mai sus, trecerea a 96 500 coulombi depune:



la catod: 64/2 = 32 g Cu



la anod: 35,5/1 = 35,5 g Cl_2

La electroliza apei (descrisă la p. 59) se formează, la trecerea a 96 500 coulombi:

la catod: $1/1 = 1$ g H_2
la anod: $16/2 = 8$ g O_2 etc.

EXPERIENȚĂ. Legea echivalenților în electroliză a fost stabilită experimental, prin efectuarea mai multor electrolize cu aceeași cantitate de electricitate. (Unitatea de cantitate

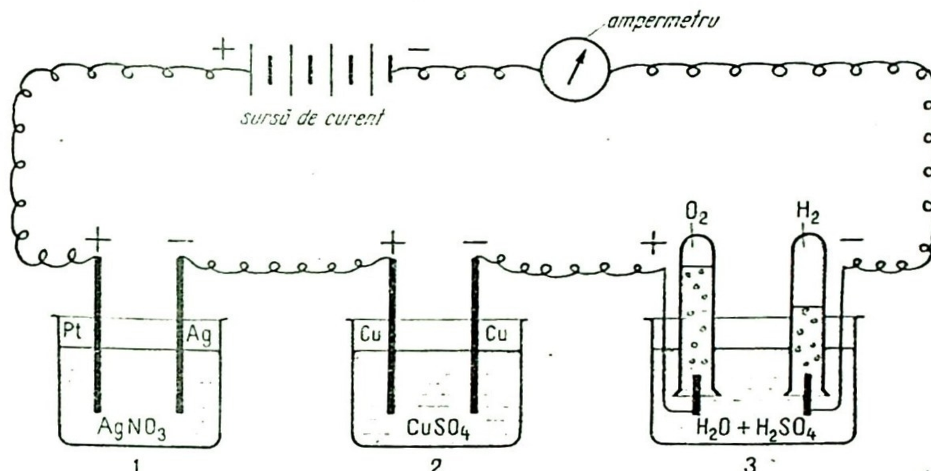


Fig. 25. Verificarea legii echivalenților în electroliză. În vasul 1 se depune argint la catod; în vasul 2 se dizolvă cupru la anod și se depune o cantitate egală de cupru la catod; în vasul 3 se degajă oxigen la anod și hidrogen la catod.

de electricitate sau de sarcină electrică este, după cum se știe, 1 coulomb, egal cu cantitatea de electricitate transportată de un curent de un amper în timp de o secundă. Deci: 1 coulomb = 1 amper × 1 secundă.)

Pentru a fi siguri că trecem aceeași cantitate de electricitate prin diferitele aparate de electroliză pe care experimentăm, legăm în serie electrozii vaselor de electroliză, așa cum se arată schematic în fig. 25. Trecem curentul un oarecare timp, exact măsurat, și notăm intensitatea curentului marcată de ampermetru. Aflăm astfel numărul de coulombi consumați în cele trei electrolize. Determinăm prin cîntărire (sau prin măsurarea volumului și calcul la gaze) cantitățile de substanțe liberate (sau dizolvate) la electrozi. Împărțim valorile aflate, exprimate în grame, la numărul de coulombi măsurat. Constatăm astfel că un coulomb depune, la diferiții electrozi reprezentați în fig. 25, următoarele cantități de substanță:

1,1180 mg Ag   0,32935 mg Cu   0,010446 mg H_2 etc.

Se numește *echivalent electrochimic* cantitatea în miligrame dintr-un element (sau, în general, dintr-o substanță) depusă sau dizolvată, la un electrod, de un coulomb.

Echivalenții electrochimici sînt firește proporționali cu echivalenții chimici. Factorul de proporționalitate este 96 500. Dacă exprimăm echivalenții electrochimici în grame vom avea, de exemplu:

Ag: $0{,}001118 \times 96\,500 = 107{,}88$*
Cu: $0{,}00032935 \times 96\,500 = 31{,}77$
H: $0{,}000010446 \times 96\,500 = 1{,}008$

---

* Aceste valori ale echivalenților corespund maselor atomice exacte, care, după cum s-a arătat la pagina 30, nu sînt numere întregi.

Invers, pe baza echivalenţilor electrochimici putem măsura cantităţi mici de electricitate. Pentru aceasta servesc mici aparate de electroliză, cu electrozi de platină şi o soluţie de azotat de argint drept electrolit, numite coulometre. Coulometrul se leagă în serie cu aparatul în care are loc fenomenul studiat şi prin care trece cantitatea de electricitate care trebuie măsurată. Se determină cantitatea de argint depusă, prin cîntărirea catodului înainte şi după experienţă. Ştiind că la trecerea unui coulomb se depun 1,1180 mg argint, se poate calcula cantitatea de electricitate.

Semnificaţia fizică a legii echivalenţilor în electroliză. Cînd un cation mono-electrovalent se descarcă la catod, el primeşte de la acesta un electron; cînd un anion mono-electrovalent se descarcă la anod el cedează acestuia un electron.

Un echivalent dintr-un element monovalent (egal cu un mol de element monovalent, v.p. 61 şi 71), depus sau dizolvat prin electroliză, conţine $N = 6\times10^{23}$ atomi (N fiind numărul lui Avogadro, v. p. 71). Aceşti atomi provin, fireşte, din 6×10^{23} ioni monovalenţi, care au pierdut sau au cîştigat cîte un electron, la trecerea unei cantităţi de electricitate de 96 500 coulombi. Un echivalent dintr-un element bivalent (egal cu jumătate dintr-un mol de element bivalent, v.p. 61), depus sau dizolvat prin electroliză, conţine $N/2$ atomi. Aceştia provin din $N/2$ ioni bivalenţi, care au pierdut sau au cîştigat cîte doi electroni; în total deci, pentru depunerea sau dizolvarea echivalentului chimic, ionii au pierdut sau au cîştigat N electroni. (Se poate face un raţionament asemănător în cazul ionilor care au mai mult de două sarcini electrice.)

Cantitatea de electricitate de 96 500 coulombi reprezintă deci sarcina electrică negativă a unui mol de electroni (N electroni). Cantitatea de electricitate de 96 500 coulombi se numeşte un *faraday* şi se notează cu F.

De aici rezultă că:

$$N = F/e$$

Cum F şi e pot fi măsuraţi exact (sarcina electrică a unui electron este $e = 1{,}602 \times 10^{19}$ coulombi), din aceste două mărimi se poate calcula N. Aceasta este una din căile prin care a fost determinat numărul lui Avogadro, N.

Studiul electrolizei confirmă deci că electronii sînt particule elementare purtînd o sarcină electrică negativă şi că electronii sînt componente normale nelipsite ale atomilor. Prin pierdere sau acceptare de electroni, unii atomi sau molecule dobîndesc sarcini electrice, devenind astfel ioni (mono-atomici, respectiv poli-atomici sau ioni complecşi).

Cristale ionice. In stare solidă, substanţele ionice sînt cristalizate. Cristalele substanţelor ionice sînt construite din ioni aşezaţi regulat, la distanţe egale, sub forma unor reţele spaţiale.

In figura 26 este reprezentată o mică parte dintr-un cristal de clorură de sodiu. Trebuie să ne imaginăm cristalul prelungit în toate direcţiile în mod similar. După cum se vede, ionii Na^+ şi ionii Cl^- ocupă alternativ colţurile unor cuburi. Fiecare ion Cl^- este înconjurat de şase ioni Na^+. La fel, fie-

care ion Na^+ este înconjurat de șase ioni Cl^-. Figura 27 reprezintă același cristal de clorură de sodiu, dar ionii nu sînt indicați numai prin puncte, ci sînt desenați ca sfere care se ating, iar raportul razelor corespunde celui

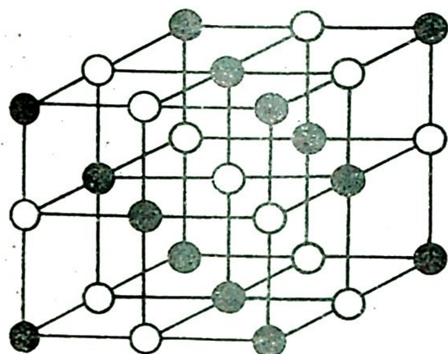


Fig. 26. Structura cristalului de clorură de sodiu. Sferele negre reprezintă ioni Na^+ și sferele albe ioni Cl^-

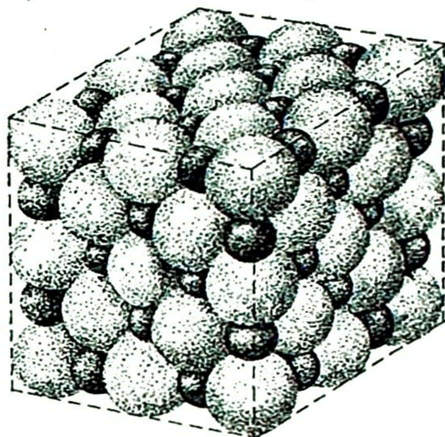


Fig. 27. Structura cristalului de clorură de sodiu. Sferele mici reprezintă ioni Na^+ și sferele mari ioni Cl^-

real. După cum se vede, ionii Cl^- au raze considerabil mai mari, aproape duble, ca ale ionilor Na^+.

În orice compus ionic, deci și în cristalele ionice, suma sarcinilor pozitive este egală cu a sarcinilor negative. De aceea acești compuși sînt electroneutri. Așa se explică compoziția constantă a clorurii de sodiu, NaCl. O asemenea formulă nu spune însă altceva decît că raportul Na: Cl este 1:1.

În cristalul de clorură de sodiu fiecare ion Na^+ sau Cl^+ este înconjurat de 6 ioni de semn contrar. Numărul acesta 6 este numit *număr de coordinație*. Vom vedea că în alți compuși unii atomi pot avea numere de coordinație 4, 3, 2 și 8 sau 12. Numerele de coordinație 5 și 7 apar foarte rar. Noțiunea de număr de coordinație este de natură pur geometrică. El nu ne spune nimic despre natura legăturilor dintre atomi.

Construcția aceasta a cristalului se explică astfel: fiecare ion exercită în jurul său în mod uniform o atracție electrostatică asupra ionilor cu sarcini de semn contrar. În consecință, fiecare ion se înconjoară de cît mai mulți ioni de semn contrar. Raportul dintre razele ionilor Cl^- și Na^+ fiind 2:1, aranjarea cea mai compactă, adică aceea în care spațiul este cel mai bine umplut cu ioni, este cea în care fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar, ca în fig. 27. Structuri similare cu a clorurii de sodiu întîlnim și în fluorurile, bromurile și iodurile celorlalte metale alcaline (afară de ale cesiului) precum și în alte combinații de tipul A_1B_1, de ex. în combinații dintre ioni bivalenți ca Mg^{2+} O^{2-}, Ca^{2+} S^{2-} și Pb^{2+} S^{2-}. Alte cristale ionice au așezări diferite ale ionilor, impuse de faptul că raportul dintre razele ionilor este aici un altul. În alte cristale ionice, de ex. în combinații A_1B_2 cum este fluorura de calciu, CaF_2, structura cristalelor este mai complicată, dar perfect ordonată.

Alte tipuri de cristale. În cristalul de clorură de sodiu și în cristalele altor substanțe similare, atît anionul cît și cationul sînt ioni monoatomici. Ionii formați din mai mulți atomi, ionii complecși, cum sînt ionul de azotat,

NO_3^- şi ionul de sulfat, SO_4^{2-}, formează de asemenea cristale ionice cu diferiţi cationi, de ex. în azotatul de potasiu, $K^+NO_3^-$, sau în sulfatul de sodiu, $2Na^+ SO_4^{2-}$. Aceste cristale sînt construite, ca şi acelea de clorură de sodiu, din ioni cu sarcini de semn contrar, reuniţi în cristal prin forţe de atracţie electrostatică. În aceste cristale, ionii complecşi, ca NO_3^- sau SO_4^{2-}, sînt unităţi distincte în care atomii sînt legaţi prin covalenţe. Distanţa dintre atomii legaţi covalent este considerabil mai scurtă decît între atomii uniţi prin electrovalenţe.

Am cunoscut, în capitolul precedent, o serie de combinaţii compuse din molecule. Am întîlnit o serie de molecule compuse din doi atomi, ca H_2, Cl_2, O_2, N_2, HCl, din trei atomi, ca H_2O, din patru atomi, ca NH_3 etc. În aceste molecule atomii sînt legaţi covalent. Cristalele acestor combinaţii sînt construite din molecule legate între ele prin *forţe de atracţie moleculare* şi se numesc *cristale moleculare*. Forţele de atracţie între molecule sînt slabe în comparaţie cu forţele de atracţie electrostatică dintre ioni sau cu forţele covalente. De aceea substanţele covalente au puncte de topire şi de fierbere scăzute, în timp ce substanţele ionice au puncte de topire şi fierbere ridicate. Ca exemple menţionăm acidul clorhidric şi clorura de sodiu:

HCl	NaCl
p.t. — 115°; p.f. — 85°	p.t. 801°; p.f. 1440°

Un al treilea tip de legătură ce apare în cristale este *legătura metalică*. Vom vedea mai tîrziu că aceasta este diferită prin natura ei atît de electrovalenţă cît şi de covalenţă. Ea determină proprietăţile speciale ale metalelor, diferite de ale celorlalte substanţe.

Trebuie să menţionăm că există unele cristale în care toţi atomii sînt legaţi prin covalenţe. Acestea conţin *reţele atomice covalente*. Cristalele de acest fel se întîlnesc relativ rar; ca exemplu menţionăm cristalele elementului carbon şi ale fosforului negru.

SCURT ISTORIC

Existenţa ionilor a fost prevăzută de învăţatul englez Faraday, pe la 1830, pentru a explica transportul electricităţii prin soluţiile electroliţilor. Cuvîntul grecesc *ion*, introdus de Faraday în limbajul ştiinţific, înseamnă călător.

În anul 1887 suedezul Svante Arrhenius a reluat această idee într-o formă nouă, numită *teoria disociaţiei electrolitice*. Arrhenius admitea că toate substanţele sînt formate din molecule, care se desfac în ioni, disociază electrolitic, abia la dizolvare în apă, de exemplu:



$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Am văzut mai sus că această teorie este greşită. Există unele substanţe covalente care într-adevăr se transformă în ioni la dizolvare în apă, dar de obicei nu este vorba de o disociaţie, ci de o reacţie cu solventul, de ex. cu apa. Astfel de substanţe sînt acidul clorhidric, HCl, şi mulţi alţi acizi.

Cercetarea structurii cristalelor a fost iniţiată de germanul von Laue, în 1912, şi continuată în anii următori de englezii W.H. şi W.L. Bragg, tatăl şi fiul. Cei doi Bragg şi elevii lor au determinat structurile unui mare număr de cristale, între altele au deslușit structurile foarte

complicate ale silicaţilor naturali şi ale substanţelor organice. Fizicianul olandez Peter Debye a doyedit cel dintîi, în 1918, că sărurile, cum sînt fluorura şi clorura de sodiu, sînt compuse din ioni şi în stare solidă cristalizată, în timp ce în diamant şi în grafit (cristalele elementului carbon) atomii sînt legaţi prin covalenţe.

Structura elementelor. Am definit mai sus (p. 26) un element ca o substanţă compusă din atomi care posedă aceeaşi sarcină pozitivă nucleară. Această definiţie, deşi corectă, este incompletă.

Să considerăm de ex. hidrogenul elementar. În capitolele precedente am întîlnit două tipuri de particule de substanţe care au deopotrivă dreptul la numele de hidrogen. Astfel, în diferite condiţii pot exista *atomi liberi de hidrogen*, H·. Aceştia sînt foarte nestabili şi au de aceea o viaţă scurtă. Ei se unesc cîte doi dînd *molecule de hidrogen*, H_2. Hidrogenul elementar ne este deci cunoscut în două forme diferite. De obicei însă, prin hidrogen elementar înţelegem hidrogen în formă de molecule H_2.

În general, cînd vorbim despre un element, ne referim la acea formă a elementului care este *stabilă* la temperatura şi presiunea ambiantă.

Cea mai simplă structură o au elementele din grupa gazelor rare: heliul şi elementele din grupa VIII (neonul, argonul, kriptonul, xenonul şi radonul). Acestea sînt compuse din *atomi individuali*. În aceste elemente forţele moleculare de atracţie dintre atomi sînt slabe; gazele rare au puncte de topire şi de fierbere foarte scăzute.

O altă categorie este cea a elementelor constituite din *molecule*. Formează *molecule biatomice* hidrogenul (H_2), oxigenul (O_2), azotul (N_2), cei cinci halogeni (elementele din grupa VII, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, At_2). Alte două elemente formează molecule mai mari: fosforul (P_4) şi sulful (S_8). Acestea din urmă formează cristale moleculare.

O a treia categorie cuprinde elementele solide la temperatura şi presiunea ambiantă şi care formează *reţele cristaline atomice covalente*. Cele cîteva elemente care formează structuri de acest fel sînt tipărite în tabelă (fig. 28) pe fondul haşurat cu linii orizontale. Vom cunoaşte cîteva din structurile

Fig. 28. Structurile elementelor în forma cea mai stabilă.

acestor elemente o dată cu descrierea lor. Restul elementelor din sistemul periodic formează rețele de atomi uniți prin *legături metalice* (rețele cristaline metalice).

Trebuie să mai menționăm că unele elemente apar în mai multe forme moleculare sau cristaline, numite *forme alotropice*. Astfel fosforul, în afară de forma moleculară, P_4, numită fosfor alb, apare și într-o formă de rețea de atomi, P_n, numită fosfor negru, construită dintr-un număr mare de atomi legați covalent. Invers, arsenul poate fi obținut în formă moleculară, As_4, foarte nestabilă. Vom cunoaște forme alotropice și ale altor elemente, de ex. la oxigen și sulf, cu ocazia descrierii acestor elemente.

Elementele monoatomice și cele compuse din molecule biatomice sînt gazoase (H_2, N_2, O_2, F_2 și Cl_2), lichide (Br_2) sau solide (I_2, At_2) la temperatura și presiunea obișnuită. Cele cu molecule mai mari (P_4, S_8) și cele ce formează rețele cristaline atomice covalente sînt solide.

EXERCIȚII

1. Prin ce diferă ionii F^- și Na^+ de atomul de Ne?

2. Care este cantitatea de argint depusă de un curent de 3,5 amperi în timp de 4 ore?

(*Indicație*: se folosește constanta Faraday.)

3. Se electrolizează apă (căreia i s-a adăugat puțin acid sulfuric pentru a o face bună conducătoare de electricitate) cu un curent de 35 amperi timp de 80 minute. Cîte grame de gaz se degajă la anod?

4. Cu ce intensitate de curent trebuie să se lucreze pentru a descompune electrolitic 1 kg apă pe oră?

5. Două vase de electroliză sînt legate în serie. La catodul unuia dintre ele se depun 10 g argint, iar la catodul celuilalt, 2,731 g dintr-un metal bivalent. Să se afle masa atomică a metalului necunoscut.

6. Considerînd că un electron este de aproximativ 1850 de ori mai ușor decît un proton, să se calculeze care este masa tuturor electronilor dintr-un kilogram de argint.

(*Indicație*: se ține seama de numărul atomic al argintului, v. tabela de la pagina 29.)

7. Care este echivalentul electrochimic al unui metal bivalent cu masa atomică 59?

8. Ce număr de ioni de calciu și de clor conține un mol de clorură de calciu ($CaCl_2$)?

9. În cît timp se poate produce, prin electroliza apei acidulată cu puțin acid sulfuric, hidrogenul necesar pentru a umple, la 1 atm și 25°, un balon de 1 000 m^3, dacă se folosește un curent cu intensitatea de 10 000 amperi?

10. În ce mod se deosebesc, din punct de vedere al învelișului de electroni, atomii de iod dintr-un cristal de iod și dintr-un cristal de iodură de potasiu?

11. Ce elemente sînt compuse din molecule biatomice? Ce elemente cunoașteți, compuse din molecule poliatomice?

CAPITOLUL IX

OBȚINEREA ELEMENTELOR. HIDROGENUL

Elementele în natură. Dintre cele 104 elemente cunoscute, 90 au fost găsite în natură, iar 14 au fost obținute artificial, prin reacții nucleare.

Elementul cel mai răspîndit în univers este hidrogenul, după cum ne arată studiul luminii și al undelor de radio primite de la stele.

Chimistul poate studia și folosi pentru scopuri practice numai elementele care se găsesc în stratul gazos ce înconjoară pămîntul (atmosfera), în mări și oceane (hidrosfera) și în scoarța pămîntului (litosfera) pînă la o adîncime de circa 3 km. Pe baza a numeroase analize și calcule s-a găsit că elementul cel mai răspîndit în straturile exterioare ale globului pămîntesc este oxigenul (circa 50% în greutate), după care urmează siliciul (25%), aluminiul (7%) și fierul (5%). Celelalte circa 85 elemente, din straturile exterioare ale planetei noastre, participă împreună numai în proporție de 13% la construcția acestora. Hidrogenul apare în aceste straturi în proporție de numai 0,9%. Carbonul, azotul, sulful și fosforul, importante prin faptul că sînt, alături de oxigen și hidrogen, elementele principale ale materiei din plante și animale, apar numai în proporțiile: C 0,09%, N 0,03%, S 0,08% și P 0,12%.

Miezul planetei noastre conține elemente cu densitate mare, probabil în majoritate fier.

Metode generale pentru obținerea elementelor. Unele elemente se găsesc în stare liberă (necombinate), în natură. Printre acestea se numără oxigenul, azotul și gazele rare din aer, unele metale, cum sînt platina și cîteva elemente vecine cu platina în sistemul periodic, apoi aurul și, foarte rar, carbonul (sub formă de diamant sau de grafit). Majoritatea elementelor se găsesc, în natură, sub formă de combinații cu alte elemente.

Sînt patru metode generale pentru obținerea elementelor din combinațiile lor: 1. descompunerea termică a combinațiilor; 2. electroliza; 3. descompunerea prin lumină (descompunerea fotochimică) a combinațiilor și 4. reacții de deslocuire a elementului dintr-o combinație a sa printr-un alt element sau, uneori, cu ajutorul unei combinații.

Primele trei metode se bazează pe desfacerea de legături chimice (covalențe sau electrovalențe), provocată de diferite forme de energie: căldură,

electricitate sau lumină. Cea de-a patra constă în desfacerea și refacerea de legături chimice.

Fiecare din aceste metode este aplicabilă în numeroase variante, depinzînd de natura elementului ce voim să izolăm și de natura combinației de la care pornim. Cîteva reacții bazate pe una sau alta din aceste metode au fost descrise în capitolele precedente, de ex. obținerea argintului și carbonului prin descompuneri termice (p. 58 și 59), și obținerea oxigenului și hidrogenului, a clorului și a sodiului prin electrolize (p. 59 și 80).

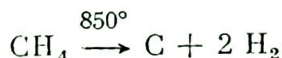
În ce privește descompunerea termică a combinațiilor chimice, avem de observat următoarele. Toate combinațiile chimice se descompun în elemente (și chiar moleculele elementelor se descompun în atomi liberi) la o temperatură destul de ridicată. Temperatura de descompunere a combinațiilor variază foarte mult cu natura lor. La temperaturi mai înalte decît circa 3 500°, nu mai există decît foarte puține combinații chimice.

În multe cazuri, elementele formate prin descompunere termică se recombină la răcire. Descompunerea termică poate servi ca metodă pentru obținerea unui element numai atunci cînd o asemenea recombinare nu mai are loc (sau, ceea ce practic este același lucru, cînd are loc cu viteză foarte mică). De asemenea, descompunerea termică poate fi utilizată ca metodă pentru obținerea unui element, atunci cînd acest element este nevolatil, la temperatura aplicată, în timp ce celelalte elemente sau combinații care se mai formează în descompunerea termică sînt volatile (v. obținerea argintului și carbonului, p. 58 și 59). Elementele descrise în capitolele următoare se formează prin una sau alta din cele patru metode de mai sus.

HIDROGENUL

Starea naturală. După cum s-a arătat mai sus, hidrogenul este elementul cel mai răspîndit din univers. Pe planeta noastră, hidrogenul nu apare ca element liber (adică sub formă de molecule H_2) decît în cantități foarte mici, dar la suprafața globului se găsesc numeroase combinații conținînd hidrogen. Cele mai importante sînt apa și combinațiile organice din viețuitoare.

Obținerea hidrogenului. 1. *Prin descompunere termică.* Multe combinații ale hidrogenului se descompun în elemente la încălzire. Vom menționa aici numai descompunerea termică pe care o suferă combinațiile carbonului cu hidrogenul, *hidrocarburile*, la temperatură înaltă (700—1000°). Cea mai simplă dintre hidrocarburi, *metanul*, se descompune în carbon și hidrogen, dacă este trecută încet prin tuburi de oțel special, încălzite la roșu deschis:



$$CH_4 \xrightarrow{850°} C + 2\,H_2$$

În afară de această reacție se mai petrec și altele ducînd la diferite hidrocarburi mai complicate și hidrogen. Gazul de cocserie, care se obține prin încălzirea cărbunilor de pămînt în cuptoare speciale, în absența aerului, la circa 1000°, conțin circa 40% hidrogen. Acesta provine din hidrocarburi, prin reacții similare celei formulate mai sus.

2. *Hidrogen prin electroliză* (v. p. 59 şi 81).

3. *Hidrogen prin reacţii de deslocuire. a. Hidrogen din apă şi metale.* Metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase reacţionează violent cu apa, dînd hidrogen şi hidroxizi. Sodiul dă cu apa hidrogen şi hidroxid de sodiu:



$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

EXPERIENŢĂ. Într-o cuvă cu apă se aruncă bucăţi mici de sodiu. Acestea se topesc, iar bobiţele de metal rezultate plutesc pe suprafaţa apei, dezvoltînd energic hidrogen. Apa, în urmă, devine alcalină faţă de hîrtia de turnesol. Repetînd această experienţă cu bucăţele de potasiu, acestea reacţionează mult mai energic; hidrogenul degajat se aprinde şi arde cu flacără violetă.

Pentru a capta hidrogenul format se foloseşte un cilindru de sticlă, umplut cu apă şi răsturnat peste o cuvă cu apă, aşa fel încît să nu conţină aer. În cilindrul astfel pregătit se introduce repede, pe la partea de jos, cu un cleşte lung, o bucată de sodiu învelită în hîrtie de filtru. Cilindrul se umple repede cu hidrogen.

b. Alte metale, cum este ferul, reacţionează cu apa numai la temperatură înaltă. În aceste reacţii se formează, pe lîngă hidrogen, un oxid al metalului:



$$3\ Fe + 4\ H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

Reacţia aceasta se realizează conducînd vapori de apă printr-un tub de porţelan sau de fer, umplut cu strujitură de fer sau cuie mici şi încălzit la roşu într-un cuptor.

c. Hidrogen din apă şi nemetale. Cărbunele incandescent, pe la 1000°, se combină cu oxigenul apei, formînd oxid de carbon şi hidrogen:



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Amestecul celor două gaze, numit *gaz de apă*, se obţine industrial, în cantităţi mari, şi serveşte pentru diferite sinteze.

d. Hidrogen din acizi şi metale. Multe metale reacţionează cu acizii diluaţi, formînd săruri şi punînd în libertate hidrogen. Pentru a prepara hidrogen în laborator este deosebit de comodă reacţia dintre zinc şi acid clorhidric, ducînd la clorură de zinc şi hidrogen:



$$Zn + 2\ HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Un aparat simplu (fig. 29) se compune dintr-un vas prevăzut cu o pîlnie cu coadă lungă, ajungînd pînă la lichid, prin care se toarnă acidul. Pentru a prepara cantităţi mai mari de hidrogen se poate folosi aparatul din fig. 30, compus din două sticle de 1—2 litri prevăzute lateral cu o tubulură în partea de jos şi legate între ele printr-un tub de cauciuc. Sticla în care se introduce zincul, cel mai bine sub formă de bastoane, este astupată cu un dop străbătut de un robinet de sticlă prin care se scoate hidrogenul. Cînd robinetul este închis, presiunea hidrogenului format goneşte acidul clorhidric în vasul de rezervă aşezat mai sus, aşa că metalul nu mai vine în contact cu acidul şi degajarea gazului încetează. Se foloseşte acid clorhidric concentrat, amestecat cu un egal volum de apă. Aparatul Kipp (fig. 31) se bazează pe acelaşi principiu.

Proprietăţi fizice. Hidrogenul este un gaz fără culoare şi fără miros. După heliu, hidrogenul se lichefiază cel mai greu dintre toate gazele. Punctul de fierbere al hidrogenului lichid (egal cu punctul de lichefiere al hidroge-

nului gazos) este 20°K (sau —253°C), iar punctul de topire al hidrogenului solid (egal cu punctul de solidificare al hidrogenului lichid) este 16°K (sau −257°C).

Hidrogenul este cel mai uşor (adică are densitatea cea mai mică) dintre toate gazele. De aceea hidrogenul se utilizează la umplerea baloanelor, cum



Fig. 29. Aparat simplu pentru produs gaze, dintr-o substanţă solidă şi un lichid.

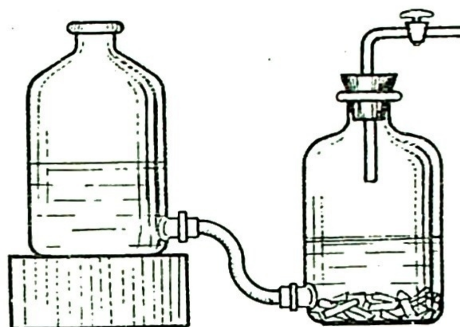


Fig. 30. Instalaţie de laborator pentru produs gaze, dintr-o substanţă solidă şi un lichid.

sînt cele folosite de meteorologi pentru studiul straturilor superioare ale atmosferei.

Hidrogenul este foarte puţin solubil în lichide.

Hidrogenul are cea mai mare viteză de *difuziune* dintre toate gazele (despre difuziune, v. mai înainte p. 67).

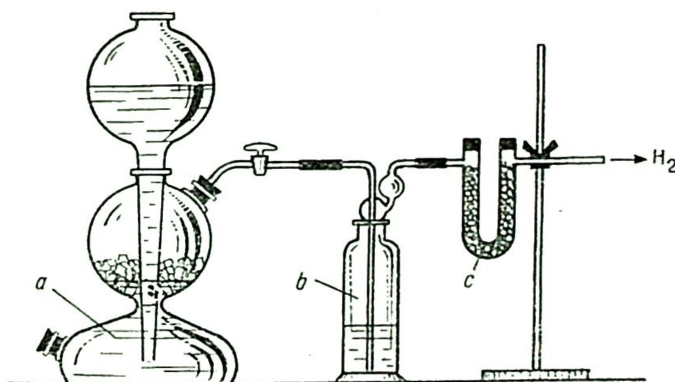


Fig. 31. Aparat Kipp (*a*), cu un vas spălător pentru gaz (*b*) şi tub cu substanţă pentru uscarea gazului (*c*).

Pentru a măsura viteza de difuziune a unui gaz în alt gaz, analizăm probe preluate în diferite puncte ale recipientului care conţine cele două gaze. Calitativ putem urmări vizual difuziunea unui gaz în alt gaz, dacă unul din gaze este colorat.

EXPERIENŢĂ. Pe fundul unui cilindru de sticlă gol (umplut cu aer) introducem, cu ajutorul unei pîlnii cu coadă lungă, cîteva picături de brom. Acoperim cilindrul şi îl conservăm la temperatură constantă (spre a evita formarea de curenţi în gazul din cilindru). Vaporii de brom, de culoare brună, difuzează încet în aer. După un timp suficient de lung, vaporii de brom formează un amestec omogen cu aerul din cilindru.

Difuziunea gazelor se datorează mişcărilor proprii (mişcările termice) ale moleculelor (v.p. 67). Viteza moleculelor unui gaz este invers proporţională cu rădăcina pătrată a masei lor moleculare. Moleculele hidrogenului avînd, faţă de toate celelalte molecule, masa cea mai mică, hidrogenul difuzează mai repede decît oricare alt gaz.

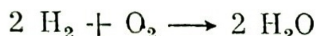
Totuşi difuziunea gazelor, privită ca un fenomen macroscopic (care se observă cu ochiul liber), are loc foarte încet. Deşi moleculele se mişcă cu viteze foarte mari (circa 1,5 km pe secundă în cazul hidrogenului, la 0° şi 760 mm Hg), drumul mediu parcurs de fiecare moleculă în intervalul dintre două ciocniri este relativ mic, de numai circa 500 Å. Moleculele gazului sînt deci necontenit întoarse din drumul lor din cauza ciocnirilor lor cu alte molecule.

Un fenomen similar difuziunii este *efuziunea*, adică tendinţa unui gaz de a străbate orificii foarte fine, cum sînt de ex. găurile foarte fine ale unui material poros. Hidrogenul trece mult mai repede prin orificii fine decît alte gaze.

EXPERIENŢE. *a*. Peste deschiderea unui cilindru de sticlă umplut cu hidrogen, se aplică o hîrtie de filtru uscată, se întoarce cilindrul cu gura în sus şi se apropie repede o flacără de suprafaţa hîrtiei. Hidrogenul care difuzează prin hîrtie arde deasupra acesteia.

b. Un vas de lut poros, *a* (fig. 32), astupat cu un dop etanş prin care trece un tub lung de sticlă, se montează pe un stativ iar tubul se cufundă într-un pahar cu apă colorată, care îndeplineşte rolul unui manometru. Peste vasul poros se ţine cu mîna un clopot de sticlă, *b*, şi se introduce hidrogen în clopot. Prin pereţii poroşi ai vasului difuzează acum hidrogen, din afară în vasul poros, şi aer, din vasul poros în afară. Cum viteza de difuziune a hidrogenului este mai mare decît a aerului, se produce o suprapresiune în vasul poros *a*, şi prin apa din pahar bolboroseşte aer. Dacă după cîtva timp se îndepărtează clopotul, se produce fenomenul invers: hidrogenul din interiorul vasului poros *a* difuzează în afară mai repede decît aerul în sensul invers; în *a* se produce vid şi apa colorată se urcă în tubul de sticlă.

Proprietăţi chimice. 1. *Combinarea hidrogenului cu oxigenul.* Un amestec de două volume hidrogen şi un volum oxigen explodează puternic, formînd apă, atunci cînd vine în contact cu o flacără sau cînd se produce, în gaz, o scînteie electrică:



$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

EXPERIENŢE. *a*. O sticlă cu pereţii groşi se umple, deasupra unei cuve, cu două volume H_2 şi un volum O_2 şi se astupă cu un dop. Sticla se înveleşte în mai multe cîrpe ude (spre a evita rănirea prin eventuale cioburi) şi se scoate dopul apropiindu-se gîtul sticlei de o flacără. Se produce o explozie. În mod asemănător explodează şi amestecuri de hidrogen cu aer.

b. Într-un aparat compus dintr-un tub de sticlă groasă, de circa 2 cm diametru, gradat în mililitri, prevăzut cu un robinet şi doi electrozi de platină, şi legat, la partea sa inferioară, printr-un tub de cauciuc, de un recipient cu mercur (fig. 33) se introduc (prin deplasarea recipientului cu mercur în jos) 50 ml hidrogen şi 25 ml oxigen. Provocînd scîntei electrice între cei doi electrozi, cu ajutorul unei bobine de inducţie, se produce explozia amestecului de hidrogen şi oxigen (amestec detonant).

Cum există pericolul ca tubul să explodeze, experienţa aceasta se va face în dosul unui ecran protector de masă plastică transparentă (sticlă plexi) de 1 cm grosime. Chiar luînd aceste precauţii experimentatorul va sta la o distanţă de cîţiva metri, în timpul exploziei, şi va purta ochelari protectori (ochelari de motociclist).

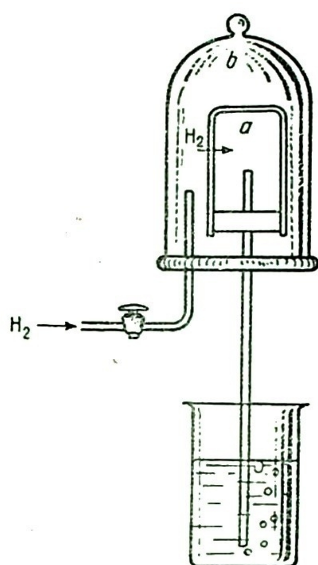


Fig. 32. Difuziunea hidrogenului.

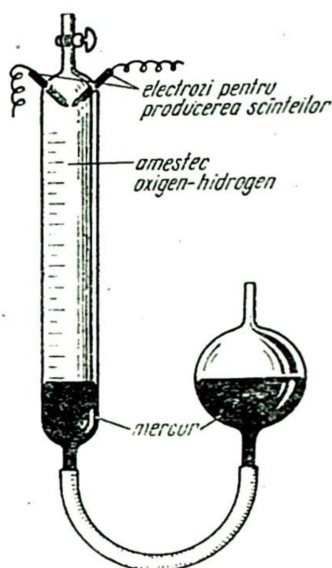


Fig. 33. Sinteza apei.

După reacţie, se ridică recipientul cu mercur pînă ce metalul lichid ajunge la acelaşi nivel în recipient şi în tub. Mercurul umple aproape tot tubul, fiindcă apa are un volum mult mai mic decît amestecul celor două gaze din care provine.

c. Hidrogenul arde cu flacără aproape incoloră, cînd este aprins la capătul unui tub prin care iese. Ţinînd un obiect rece deasupra acestei flăcări, se condensează pe el apa formată. În experienţele de acest fel trebuie să se aibă grijă ca, din aparatele în care se produce hidrogenul (cum sînt aparatele din fig. 29—31) sau din vasele prin care trece hidrogen, aerul să fie în întregime gonit. În caz contrar se pot produce explozii periculoase în aceste vase. Pentru a verifica evacuarea aerului, se culege hidrogen din aparatul respectiv, într-o eprubetă ţinută cu gura în jos, şi se apropie eprubeta de o flacără. Dacă nu se produce explozie ci hidrogenul arde liniştit la gura eprubetei, se aprinde de la această flacără hidrogenul care iese din aparatul respectiv.

d. *Pipeta explozivă*. Într-un tub de forma celui din fig. 34, deschis la ambele capete, se introduce, printr-un tub de cauciuc montat la partea superioară, hidrogen luat dintr-un cilindru de oţel sau dintr-un aparat Kipp. Se îndepărtează tubul de cauciuc şi se aprinde imediat hidrogenul la partea superioară, *a*, a pipetei. După scurtă vreme, flacăra se coboară în pipetă şi amestecul de hidrogen cu aerul intrat pe la partea inferioară, *b*, a tubului explodează cu sunet de pistol.

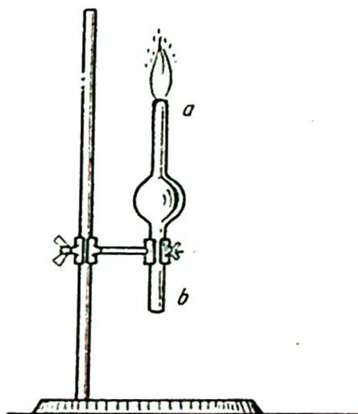


Fig. 34. Pipeta explozivă.

2. *Reducerea oxizilor*. Din cauza marei sale tendinţe de a se combina cu oxigenul, hidrogenul reacţionează cu multe substanţe conţinînd

oxigen, formînd cu acestea apă. Din mulţi oxizi ai metalelor se obţin astfel metalele respective, de ex.:



$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$



$$Fe_2O_3 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ Fe + 3\ H_2O$$

EXPERIENŢĂ. Într-un tub de sticlă greu fuzibilă sau mai bine într-un tub de cuarţ, de circa 50 cm lungime şi 1 cm diametru, se introduce circa 1 g oxid de cupru sau oxid de fer,

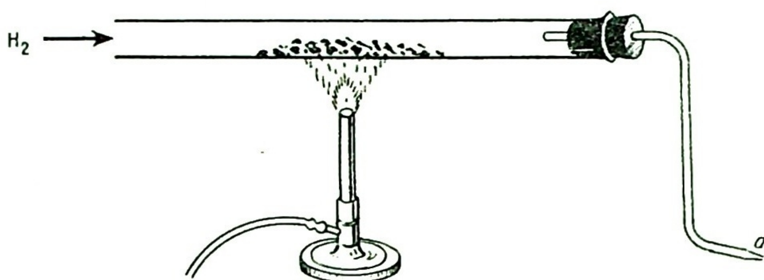


Fig. 35. Aparat pentru reducerea oxizilor metalici.

astfel încît acesta să se afle la mijlocul tubului. Printr-unul din capetele tubului se introduce hidrogen (produs de ex. din zinc şi acid clorhidric într-un aparat Kipp). La celălalt capăt al tubului se fixează, cu ajutorul unui dop de cauciuc, un tub subţire de sticlă, aşa cum se indică în fig. 35.

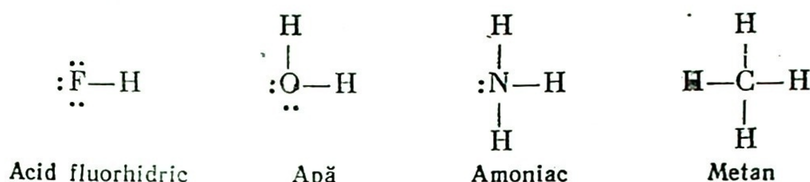
După ce ne convingem, în modul indicat în experienţele de la pagina 95, că aerul a fost complet gonit din aparat, aprindem hidrogenul la marginea *a*, a tubului subţire şi încălzim puternic oxidul cu un arzător Bunsen sau Teclu. Oxidul de cupru, negru, se transformă după scurtă vreme în cupru metalic roşu. Apa formată se condensează în părţile reci ale aparatului şi se scurge parţial prin tubul subţire.

Aceeaşi experienţă, efectuată cu oxid de fer, necesită o temperatură mai ridicată şi un timp mai lung (circa o oră). Oxidul de fer, Fe_2O_3, roşu, se transformă în pulbere de fer, neagră. Lăsăm aparatul să se răcească, continuînd în acest timp introducerea hidrogenului. Răspîndim apoi pulberea de fer în aer. Ferul se aprinde formînd o frumoasă ploaie de scîntei. Ferul obţinut pe calea aceasta, numit *fer piroforic*, este deosebit de reactiv. El se combină de aceea imediat cu oxigenul din aer (arde), dînd un oxid al ferului.

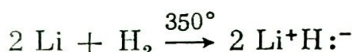
3. *Combinarea hidrogenului cu alte elemente.* Hidrogenul se combină direct cu halogenii, cu azotul, cu carbonul şi cu multe metale, după cum vom vedea cu ocazia descrierii acestor elemente. Combinaţiile hidrogenului se numesc *hidruri*.

Caracterul chimic general al hidrogenului. În toate combinaţiile sale, hidrogenul este monovalent. În marea majoritate a combinaţiilor sale hidrogenul este legat covalent, prin legături de doi electroni (v. p. 52). Putem deci spune că, în cele mai multe din combinaţiile sale, hidrogenul este monocovalent. Redăm aici formulele combinaţiilor hidrogenului cu elemente

mono., bi-, tri- şi tetracovalente. (În conformitate cu regula octetului, nu există elemente cu valenţă mai mare decît IV faţă de hidrogen; v.p. 55)



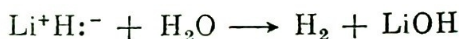
Cu metalele alcaline (din grupa I a sistemului periodic) şi cu metalele alcalino-pămîntoase (grupa a II-a a sistemului periodic), hidrogenul formează *hidruri ionice*, de ex. cu litiul se formează hidrura de litiu, cu sodiul hidrura de sodiu etc.:



$$2\ Li + H_2 \xrightarrow{350^\circ} 2\ Li^+H:^-$$

Acestea conţin ioni negativi de hidrogen, sau *ioni de hidrură* $H:^-$. S-a dovedit, prin electroliză, că aceste hidruri sînt ionice şi că hidrogenul este conţinut în ele sub formă de anion. La electroliza hidrurii de litiu topite, la circa 600°, ionul de hidrură se descarcă la anod dînd molecule H_2, iar litiul se depune la catod, ca metal.

Ionul de hidrură nu este stabil în prezenţa apei. Hidrurile ionice reacţionează energic cu apa, dînd hidrogen molecular şi hidroxidul metalului respectiv:



$$Li^+H:^- + H_2O \longrightarrow H_2 + LiOH$$

Hidrurile covalente nu reacţionează astfel cu apa.

Ionul pozitiv de hidrogen sau *protonul*, H^+, nu apare liber în soluţie. El poate fi însă produs în tuburi de descărcări electrice, umplute în prealabil cu hidrogen molecular. Energia electrică desface molecula de hidrogen în atomi $H\cdot$, şi pe aceştia în protoni H^+ şi electroni. În reacţiile chimice obişnuite, protonul nu apare niciodată liber ci întotdeauna legat covalent de diferite molecule, de ex. de moleculele apei. În această stare combinată ionul (pozitiv) de hidrogen joacă un rol însemnat în chimie.

Atomi liberi de hidrogen. Moleculele se descompun (disociază) în atomi liberi, prin încălzire la temperatură suficient de înaltă, prin absorbţie de lumină şi prin descărcări electrice în gaze sau vapori compuşi din moleculele respective. De asemenea, se formează atomi liberi în unele reacţii chimice, conduse în anumite condiţii.

Lumina disociază moleculele gazelor. Disocierea are însă loc (ca de altfel orice reacţie fotochimică) numai dacă lumina este absorbită de molecule. Substanţele colorate, clorul, bromul şi iodul, absorb lumină în regiunea vizibilă a spectrului. Moleculele gazelor incolore, cum sînt cele de hidrogen, oxigen şi azot, absorb numai lumina ultravioletă.

Orice moleculă se descompune în atomi, la temperatură suficient de înaltă. Se redau aici, pentru cîteva substanţe compuse din molecule biatomice, temperaturile la care 1 moleculă din 100 molecule este disociată (presiunea fiind de 1 mm Hg):

	I_2	Br_2	Cl_2	H_2	O_2	N_2
T =	680°	850°	1040°	1910°	2000°	2850°K

Disocierea este mai avansată la temperaturi mai ridicate. Hidrogenul (H_2) la presiunea atmosferică, este disociat în proporție de 3% la 2500°, 15% la 3000° și 82% la 4000°C.

Atomii liberi au la temperatură normală o viață foarte scurtă. Cînd sînt produși prin disociere termică, atomii liberi se recombină, la răcire, regenerînd moleculele inițiale. Cum la disocierea moleculelor în atomi are loc un consum de energie, la recombinarea atomilor se degajă energie, de obicei sub formă de căldură (și anume se degajă o cantitate de căldură, pe mol, egală cu aceea cheltuită la ruperea moleculelor).

Recombinarea atomilor este mult ușurată de contactul cu un corp solid, care preia căldura degajată în reacție. Pe acest principiu se bazează suflătorul lui Langmuir. Acest aparat este compus dintr-un arc electric între electrozi ce se topesc greu (făcuți din elementul wolfram). Prin acest arc se suflă un curent de hidrogen. La temperatura înaltă a arcului electric moleculele H_2 disociază în atomi H. Curentul de hidrogen conținînd atomi liberi este apoi dirijat asupra corpului solid ce trebuie încălzit. Aici atomii se recombină. Se ating astfel temperaturi pînă la 4000°, putîndu-se suda metale cu puncte de topire foarte înalte, cum sînt molibdenul și wolframul. Flăcările gazelor combustibile nu pot atinge temperaturi atît de ridicate, căci peste circa 2500°—3000°, moleculele gazelor din flăcări încep a disocia, consumînd căldură și scăzînd astfel, sau mai corect limitînd, temperatura flăcării.

Observații biochimice. Hidrogenul molecular, H_2, nu este o otravă, dar nu întreține viața. Un animal introdus într-o atmosferă de hidrogen moare din cauza lipsei de oxigen.

Toate substanțele numite organice, inclusiv acelea din animale și plante, conțin hidrogen, legat în cea mai mare parte de carbon, dar și de oxigen, azot și sulf. Hidrogenul este astfel un element constituent important al ființelor vii.

EXERCIȚII

1. Pentru a obține elementele din combinațiile lor, este necesar să fie rupte legături chimice din aceste combinații. Care sînt metodele folosite pentru aceasta?

2. Potasiul reacționează cu apa mult mai energic decît sodiul (v.p. 92). Cîți litri hidrogen, de 0° și 1 atm, degajă 1 g potasiu și 1 g sodiu în reacția lor cu apa?

3. Se trec 10 l metan (la 0° și 1 atm) printr-un tub de oțel încălzit la 850°.

a. Ce reacție chimică se petrece? (Scrieți ecuația.)

b. Ce volum de hidrogen (în aceleași condiții de temperatură și presiune) se obține?

4. Cît zinc trebuie folosit pentru a produce, prin reacția cu acidul clorhidric, cantitatea de hidrogen necesară umplerii (la 0° și 1 atm) unui balon meteorologic cu diametrul de 2 m?

(*Indicație*: se va calcula în moli cantitatea de hidrogen necesară.)

5. Se trec repede 15 l metan (măsurat la 0° și 1 atm) printr-un tub de oțel încălzit sub 850°. Gazele rezultate ocupă un volum de 25 l (la 0° și 1 atm). Cît metan și cît hidrogen conține amestecul de gaze?

(*Indicaţie*: sub temperatura de 850° numai o parte din metan se descompune în elemente.)

6. Care este diferenţa între un ion pozitiv, un atom liber şi un ion negativ de hidrogen?

7. Producînd o scînteie electrică în 100 cm³ amestec de oxigen şi hidrogen, se formează apă şi rămîn 20 cm³ gaz nereacţionat. Dintr-un alt amestec de oxigen şi hidrogen, în altă proporţie, însă tot cu un volum de 100 cm³, rămîn după producerea scînteii electrice 10 cm³ gaz necombinat.

Amestecînd gazele rămase din cele două amestecuri şi producînd o scînteie electrică, întreaga cantitate de gaz se transformă în apă. Care era compoziţia, în volume, a celor două amestecuri de gaze?

(*Indicaţie*: se aplică legea volumelor la combinarea gazelor.)

CAPITOLUL X

OXIGENUL ŞI COMBINAŢIILE SALE. APA

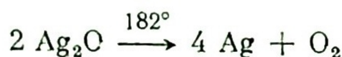
OXIGENUL

Starea naturală. Oxigenul este elementul cel mai răspîndit din învelişul gazos, lichid şi solid al globului pămîntesc. El apare în formă de molecule (O_2) în aer, combinat cu hidrogenul în apă (H_2O) şi combinat cu alte elemente (de ex. sub formă de oxizi, silicaţi şi carbonaţi) în scoarţa solidă, exterioară, a pămîntului. Oxigenul este o componentă importantă din organismele vii.

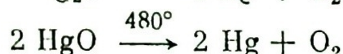
Obţinerea oxigenului. 1. *Izolarea din aer.* Metoda cea mai ieftină, singura aplicată industrial, pentru obţinerea oxigenului, este din aer lichid, prin distilare fracţionată.

2. *În electrolize.* Se obţine oxigen (la anod), alături de hidrogen (la catod), la electroliza soluţiilor *diluate* de electroliţi în apă.

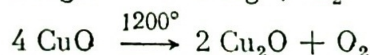
3. *Prin descompunerea termică a oxizilor metalici.* Combinaţiile oxigenului cu alte elemente, *oxizii*, se descompun (se *disociază*), în oxigen şi elementul respectiv, sau în unele cazuri în oxigen şi un oxid inferior (mai sărac în oxigen) al elementului. Temperatura la care are loc descompunerea variază mult cu natura oxidului, după cum putem vedea din următoarele exemple:



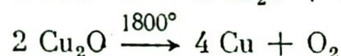
$$2\,Ag_2O \xrightarrow{182^\circ} 4\,Ag + O_2$$



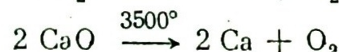
$$2\,HgO \xrightarrow{480^\circ} 2\,Hg + O_2$$



$$4\,CuO \xrightarrow{1200^\circ} 2\,Cu_2O + O_2$$



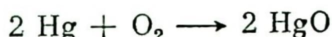
$$2\,Cu_2O \xrightarrow{1800^\circ} 4\,Cu + O_2$$



$$2\,CaO \xrightarrow{3500^\circ} 2\,Ca + O_2$$

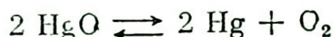
EXPERIENŢĂ. *Descompunerea oxidului de mercur prin căldură.* Se încălzeşte, într-o eprubetă de sticlă greu fuzibilă, puţin oxid roşu de mercur. Culoarea acestei substanţe se închide, iar în părţile reci ale eprubetei se depune o oglindă compusă din mici picături de mercur. În acelaşi timp se degajă un gaz, oxigenul, care se recunoaşte cu ajutorul unui beţişor de brad, arzînd fără flacără; cufundat în eprubetă beţişorul arde cu flacără vie.

Reacții reversibile. În legătură cu descompunerea termică (disocierea oxizilor metalici) vom remarca că disocierea este completă, în sensul ecuațiilor de mai sus, numai la temperaturile indicate pe săgeți (sau la temperaturi mai înalte). La temperaturi mai joase, metalul se combină cu oxigenul, spre a da oxidul metalic. Dacă de ex. se păstrează în contact mercur cu oxigen, un timp mai lung, la circa 300°, se formează oxid de mercur. (Trebuie să se lucreze într-un vas închis, un așa-numit sistem închis, spre a evita plecarea oxigenului):



$$2\,Hg + O_2 \longrightarrow 2\,HgO$$

Ecuația aceasta chimică este identică cu ecuația de disociere a oxidului de mercur, formulată mai sus, dar citită de la dreapta la stînga. În loc de a scrie două ecuații chimice, putem scrie una singură, cu două săgeți dirijate în sens opus:

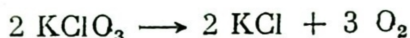


$$2\,HgO \rightleftarrows 2\,Hg + O_2$$

O reacție care poate decurge în ambele sensuri se numește o *reacție reversibilă.* Sensul în care are loc efectiv o anumită reacție chimică depinde de o serie de factori, cum ar fi temperatura, presiunea etc.

În chimie se întîlnesc des reacții reversibile și ele au numeroase aplicații în industrie, după cum vom mai vedea.

4. *Oxigen prin descompunerea termică a sărurilor acizilor oxigenați.* Sărurile unor acizi oxigenați se descompun la încălzire în sărurile unor acizi mai puțin oxigenați sau neoxigenați. Astfel cloratul de potasiu se descompune în clorură de potasiu și oxigen:



$$2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$$

Reacția aceasta este mult accelerată, dacă se adaugă o mică cantitate de bioxid de mangan. Bioxidul de mangan nu suferă o transformare vizibilă în reacție, căci poate fi recuperat neschimbat după încetarea reacției. *O substanță care, adăugată unei substanțe sau unui amestec de substanțe, capabile de a reacționa, face posibilă sau accelerează reacția, regăsindu-se neschimbată după reacție, se numește un catalizator.* Cataliza este un fenomen frecvent în chimie. Foarte numeroase reacții sînt reacții catalitice.

EXPERIENȚĂ. În eprubeta de sticlă rezistentă, a aparatului reprodus în fig. 36 (p. 102) se topește circa 1 g clorat de potasiu. *(Din cauza pericolului de explozie experiența se efectuează în spatele unui ecran protector de sticlă plexi.)* Nu se observă decît o slabă degajare de O_2, care se culege într-un cilindru de sticlă umplut cu apă și răsturnat peste o cuvă cu apă. Se îndepărtează flacăra și se răsucește tubușorul în care se află o cantitate mică de bioxid de mangan, MnO_2, astfel ca acesta să cadă în sarea topită. Deși temperatura este acum mai joasă, se produce o degajare intensă de O_2.

Oxigenul cules în cilindru se recunoaște cu ajutorul unei surcele de brad, arzînd fără flacără; cufundată în O_2, aceasta se aprinde imediat, arzînd cu flacără și dezvoltînd o lumină intensă.

După încetarea degajării de O_2 și răcirea aparatului, se dizolvă clorura de potasiu formată în apă și se filtrează. Bioxidul de mangan rămîne pe filtru, în aceeași cantitate ca la începutul experienței. El poate servi pentru o nouă experiență similară.

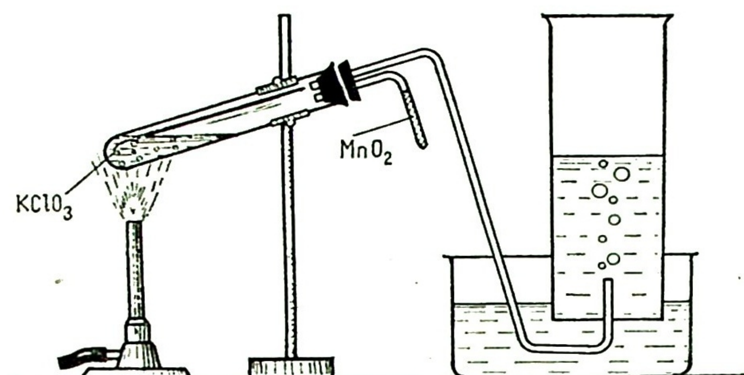
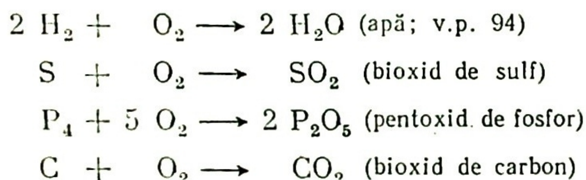


Fig. 36. Prepararea oxigenului din clorat de potasiu.

Proprietăţi fizice. Oxigenul este un gaz incolor, inodor şi fără gust. În stare lichidă are o culoare albastră închis. Punctul de fierbere al oxigenului este —183°C (sau 90°K). În apă este puţin solubil (31 ml O_2 la un litru de apă de 20°), totuşi suficient pentru a face posibilă viaţa animalelor acvatice.

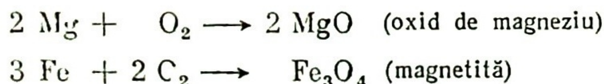
Oxigenul se conservă şi se transportă în cilindri de oţel prevăzuţi cu un ventil la unul din capete, în care este comprimat la 150 atm sau 225 atm. (La fel se conservă şi alte gaze ca hidrogenul şi azotul.)

Proprietăţi chimice. Multe elemente se combină direct cu oxigenul, cu degajare de căldură şi de lumină. Reacţiile de acest fel se numesc *arderi*. Dintre nemetale ard deosebit de uşor, hidrogenul, sulful, fosforul şi carbonul:



$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \quad \text{(apă; v.p. 94)}$$
$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \quad \text{(bioxid de sulf)}$$
$$P_4 + 5\,O_2 \longrightarrow 2\,P_2O_5 \quad \text{(pentoxid de fosfor)}$$
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \text{(bioxid de carbon)}$$

Numeroase metale ard de asemenea în oxigen, de ex.:



$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO \quad \text{(oxid de magneziu)}$$
$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 \quad \text{(magnetită)}$$

Nemetalele menţionate mai sus ard şi în aer, care conţine oxigen în proporţia de aproximativ 1/5 din volumul său. Arderea acestor elemente este însă mult mai rapidă în oxigen decît în aer. Ferul arde numai în oxigen. Nu numai elementele ci şi multe combinaţii ard în oxigen sau în aer. Un interes deosebit prezintă arderea combinaţiilor carbonului cu hidrogenul (hidrocarburile) din care este compus petrolul. Oxigenul molecular, O_2, nu se combină direct cu halogenii (F_2, Cl_2, Br_2 şi I_2) şi nici cu unele metale ca Au şi Pt. Oxizii acestor elemente se obţin pe căi indirecte.

Toate substanțele capabile de a arde (substanțele *combustibile*), trebuie încălzite la o temperatură mai înaltă sau mai joasă, după caz (trebuie aprinse), înainte ca arderea să continue de la sine. Aceasta dovedește că moleculele sau atomii substanțelor combustibile trebuie să posede o anumită energie, trebuie să fie *activate*, pentru ca reacția cu moleculele de oxigen să aibă loc. O dată începută, arderea produce destulă căldură pentru a activa, în continuare, moleculele sau atomii combustibilului.

EXPERIENȚE. În cilindri sau baloane de sticlă, umplute cu oxigen, se introduc: *a.* sulf încălzit într-o lingură de tablă, fixată la capătul unei sîrme lungi; *b.* o bucată de fosfor alb aprinsă; *c.* un cărbune înroșit în flacără; *d.* o lumînare stinsă de curînd, al cărei fitil mai arde într-un punct. Se observă arderi mult mai vii decît în aer.

Dacă se lasă pe fundul cilindrilor puțină apă, oxizii formați se dizolvă în aceasta. În experiența *a*, apa conține acid sulfuros (H_2SO_3), iar în experiența *b*, conține acid fosforic (H_3PO_4). Ambii înroșesc hîrtia albastră de turnesol. În experiențele *c* și *d* apa conține acid carbonic (H_2CO_3), care dă cu apa de var (hidroxid de calciu, $Ca(OH)_2$) un precipitat insolubil de carbonat de calciu, $CaCO_3$.

În afară de arderile ce au loc cu degajare de căldură și lumină, pot avea loc și combinări lente ale multor elemente cu oxigenul. În aceste *oxidări lente* se degajă aceeași cantitate de căldură ca în arderile vii, dar din cauza timpului mai lung, căldura este absorbită de mediul înconjurător, ridicînd nu mai puțin temperatura acestuia. Ca exemplu menționăm ruginirea ferului, oxidarea altor metale și oxidările produse de ființele vii cum sînt oțetirea vinului (provocată de microorganisme) și procesele complicate ce au loc în cursul respirației animalelor și a plantelor.

Considerații biochimice. Numai puține viețuitoare inferioare, numite *anaerobe*, printre care se numără drojdiile și unii microbi, își duc viața în permanență fără oxigen. Majoritatea viețuitoarelor (numite *aerobe*) au nevoie de oxigen pentru a trăi. În cursul respirației, animalele absorb oxigen, care servește în oxidațiile lente ce au loc în organismele lor. Produsele acestor oxidații sînt bioxidul de carbon (CO_2) și apa (H_2O) care se elimină. Energia, care se degajă în aceste reacții de oxidație, este folosită de ființele vii pentru sinteza substanțelor necesare organismelor lor și, în cazul animalelor, pentru producerea lucrului muscular.

În respirația viețuitoarelor și în putrezirea animalelor și plantelor moarte se consumă oxigen. Rezerva de oxigen din atmosferă ar trebui deci să scadă cu timpul, și chiar să dispară, dacă nu s-ar înnoi necontenit.

Procesul de primenire a oxigenului din atmosferă are loc în plante. Acestea absorb (asimilează) bioxid de carbon din aer și reținînd carbonul sub formă de combinații organice, elimină tot oxigenul. Se produce deci o *circulație a oxigenului în natură*, în strînsă legătură cu circulația carbonului. Asimilația bioxidului de carbon are loc numai în plantele verzi și numai la lumină; este deci un proces fotochimic.

Întrebuințările oxigenului molecular. Principala întrebuințare tehnică a oxigenului este la producerea de temperaturi înalte, în diferite procedee metalurgice, de ex., pentru tăierea și sudarea metalelor. Se utilizează în acest scop un suflător de hidrogen sau de acetilenă (un compus organic cu

formula C_2H_2). Suflătorul este compus din două tuburi concentrice, terminîndu-se printr-o deschidere îngustă. Prin tubul exterior se trimite gazul combustibil, iar prin cel interior oxigenul, ambele sub presiune (fig. 37).

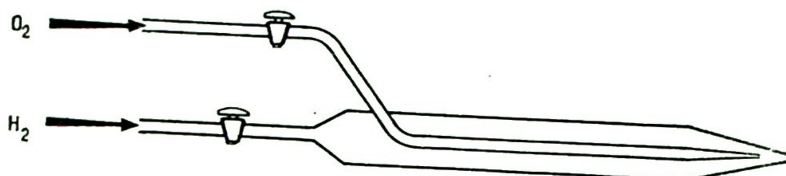


Fig. 37. Suflător de hidrogen.

Se întrebuințează, de asemenea, oxigen în aparate de respirație cu rezervă de oxigen (aparate izolante), folosite de scafandri și pompieri, precum și în medicină, la reanimare după operații chirurgicale sau după intoxicații cu gaze nocive.

Ozonul. Ozonul este o varietate a oxigenului, o așa-numită formă alotropică (v. p. 88) a oxigenului, de care se deosebește prin faptul că moleculele sale sînt compuse din trei atomi, O_3.

Se formează ozon cînd se produc descărcări electrice în oxigen sau în aer, în jurul lămpilor de lumină ultravioletă, sau prin încălzirea oxigenului la temperaturi înalte (1 500—2 000°C). În toate aceste reacții se formează întîi atomi liberi de oxigen care reacționează apoi cu moleculele de oxigen:



$$O_2 + \text{energie} \longrightarrow 2\,O$$



$$2\,O + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$$

Ecuațiile chimice se pot aduna la fel ca ecuațiile algebrice, reducînd termenii ce apar în ambii membri. Dacă adunăm cele două ecuații de mai sus obținem ecuația globală de formare a ozonului din oxigen:



$$3\,O_2 + \text{energie} \rightleftarrows 2\,O_3$$

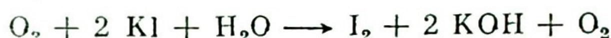
Reacția de formare a ozonului este o reacție reversibilă (p. 101). La temperatură ridicată se formează molecule O_3; la temperatură joasă acestea se transformă la loc în molecule O_2. De aceea pentru a obține ozon din oxigen prin încălzire, gazul trebuie răcit imediat după încălzire, căci la temperatură joasă (temperatura camerii) ozonul se descompune încet. Chiar în aceste condiții o mare parte din ozonul format se descompune dînd oxigen.

În laborator se produce ozon prin descărcări electrice într-un curent de oxigen. Se obține astfel oxigen conținînd 2—3% ozon.

Se mai formează ozon în reacțiile chimice în care iau naștere atomi liberi de oxigen, la temperatură joasă.

Ozonul este un gaz incolor, cu un miros caracteristic, perceptibil chiar în concentrații foarte mici. Este foarte toxic.

Ozonul oxidează, la temperatură joasă, numeroase substanțe cu care oxigenul molecular nu reacționează. Ozonul este deci un *agent oxidant* mai puternic decît oxigenul. Așa de ex. ozonul reacționează cu iodura de potasiu, în soluție apoasă, punînd în libertate iod:



$$O_3 + 2\ KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2\ KOH + O_2$$

Ozonul oxidează sulfura de plumb (neagră), transformînd-o în sulfat de plumb (alb):



$$PbS + 4\ O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4\ O_2$$

După cum se vede, în aceste reacții se formează molecule O_2, reacționează deci numai unul din cei trei atomi ai moleculei O_3.

Ozonul reacționează energic cu multe substanțe organice. Unele substanțe organice, numite nesaturate, reacționează cu ozonul dînd combinații numite *ozonide*. Cauciucul, fiind un compus nesaturat, este descompus repede de ozon.

Combinațiile oxigenului. Oxizii. Se cunosc combinații ale oxigenului, numite *oxizi*, cu aproape toate elementele. Mulți oxizi se pot obține direct prin combinarea elementelor cu oxigen. Alții, de ex. oxizii halogenilor, se obțin numai pe căi indirecte. Numeroși oxizi se găsesc în natură. Vom menționa printre aceștia oxizii ferului, Fe_2O_3 și Fe_3O_4, care servesc ca minereuri pentru obținerea industrială a ferului.

În toți oxizii (de altfel în toate combinațiile sale) oxigenul este bivalent. În unii oxizi, oxigenul este conținut sub formă de anioni de oxigen, O^{2-}, în alții este legat covalent.

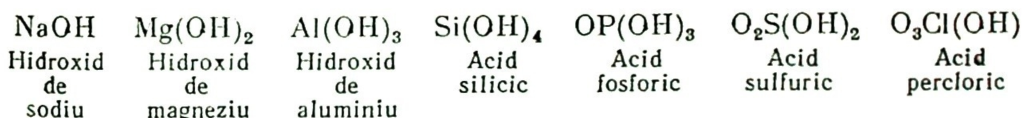
Ca exemplu sînt redați aici oxizii elementelor din perioada a treia:



Na_2O MgO Al_2O_3 SiO_2 P_2O_5 SO_3 Cl_2O_7

În oxizii elementelor electropozitive (metalelor), cum sînt Na, Mg și Al, oxigenul este legat ionic; în oxizii elementelor electronegative (nemetalelor) Si, P, S și Cl, oxigenul este legat covalent. Tot covalent este legat oxigenul și în *oxidul de hidrogen*[1], H_2O (apă).

O altă clasă de compuși care, în afară de oxigen, conțin și hidrogen, se numesc *hidroxizi*. Redăm aici hidroxizii corespunzînd oxizilor de mai sus:



$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$OP(OH)_3$	$O_2S(OH)_2$	$O_3Cl(OH)$
Hidroxid de sodiu	Hidroxid de magneziu	Hidroxid de aluminiu	Acid silicic	Acid fosforic	Acid sulfuric	Acid percloric

Hidroxizii elementelor electropozitive sînt baze; hidroxizii elementelo electronegative sînt acizi, trecerea între baze și acizi fiind continuă.

[1] Combinația cu formula H_2O s-ar puta numi și hidrură de oxigen. S-a convenit însă ca în denumirea unei combinații chimice să apară întîi elementul mai electronegativ, în cazul acesta oxigenul, apoi cel electropozitiv, hidrogenul. Dimpotrivă în formule se scrie întîi elementul electropozitiv, apoi cel electronegativ.

Reacții exoterme și endoterme. În toate reacțiile de oxidație violent (arderi) se degajă căldură. Se cunosc și multe alte reacții chimice care au loc cu degajare de căldură. Asemenea reacții se numesc *reacții exoterme.* Substanțele care iau naștere în reacții exoterme, substanțele exoterme, sînt stabile la temperatură joasă și se descompun la temperatură ridicată. O clasă de substanțe exoterme sînt oxizii descriși mai sus.

În afară de reacțiile ce au loc cu degajare de energie, există o a doua clasă de reacții, care sînt însoțite de absorbție de energie. Asemenea reacții se numesc *reacții endoterme.* Energia absorbită poate fi căldură (energie calorică), energie radiantă (lumină), sau energie electrică (de ex. în electrolize). Formarea substanțelor endoterme este favorizată de temperaturile ridicate, iar descompunerea lor de temperaturi mai joase.

Un exemplu de o substanță endotermă este ozonul. După cum s-a arătat în alt loc (p. 104), ozonul se formează din molecule de oxigen la temperatură ridicată sau sub influența altor forme de energie (lumină, electricitate), care sînt absorbite în reacție ($3O_2 \rightarrow 2O_3$). La temperatură mai joasă decît temperatura de formare, anume între circa 1 000° și 100°, ozonul nu este stabil, adică nu poate exista, fiindcă se descompune în molecule de oxigen ($2O_3 \rightarrow 3O_2$). Reacția de descompunere a ozonului, fiind inversa reacției de formare, este o reacție exotermă. Cantitatea de energie absorbită într-o reacție endotermă este egală cu cantitatea de căldură ce se degajă în reacția inversă. Moleculele substanțelor endoterme sînt deci mai bogate în energie decît moleculele substanțelor (combinații sau elemente) din care provin. Invers, moleculele substanțelor exoterme sînt mai sărace în energie, deci mai stabile, decît moleculele substanțelor din care s-au format.

Am văzut mai sus că ozonul este relativ stabil la temperatura camerei, deși se descompune încet sau explodează în anumite condiții. Această stabilitate este numai aparentă. În realitate substanțele endoterme datorează stabilitatea lor inerției legăturilor chimice din moleculele lor. Dacă această inerție este tulburată, prin încălzire locală sau prin altă formă de energie, moleculele endoterme se descompun, adică se transformă în molecule mai stabile, degajînd energie.

OXIDUL DE HIDROGEN (APA), H_2O

Starea naturală. Apa este mult răspîndită în natură, în toate trei stările de agregare, sub formă de vapori în atmosferă, sub formă lichidă în pături subterane (apă freatică), în rîuri și mări, și sub formă solidă sau gheață.

Cantitatea de vapori de apă din aer variază în limite largi. Se numește *umiditate maximă* cantitatea cea mai mare de vapori de apă (exprimată, de ex., în g/m³) ce poate fi conținută în aer, la o anumită temperatură. Umiditatea maximă variază și anume crește cu temperatura. În clima temperată, aerul conține în medie cam 2/3 din umiditatea maximă. Se numește

umiditate relativă, raportul, exprimat în procente, dintre cantitatea de apă efectiv conținută în aer și umiditatea maximă, la o temperatură dată. Cînd aerul se răcește, poate fi atinsă o temperatură la care umiditatea maximă este depășită. În aceste condiții vaporii de apă se condensează sub formă de ceață sau ploaie, sau se depun pe suprafețe solide ca rouă.

O mare parte din suprafața globului este acoperită cu apă solidă. Cînd îngheață apa de mare se separă gheață curată; apa rămasă neînghețată se concentrează în sare. În regiunile polare, marea îngheață la suprafață, formînd straturi de gheață curată numite banchize. Ghețarii din munți iau naștere din zăpadă, care se transformă în gheață compactă, sub influența presiunii straturilor superioare.

Apa lichidă din natură nu este niciodată pură, fiindcă ea dizolvă o parte din substanțele solide și gazoase cu care vine în contact. Cea mai curată apă este apa de ploaie sau din topirea zăpezii.

Apa izvoarelor și a rîurilor conține dizolvate gazele din atmosferă: oxigen, azot și bioxid de carbon, apoi cationii: calciu, magneziu, sodiu, și anionii de carbonat, sulfat și clorură. Cea mai importantă sare conținută în apa de izvor sau de rîu este carbonatul acid de calciu, $Ca(HCO_3)_2$. O apă conținînd mult carbonat acid de calciu, o *apă dură*, nu face spumă cu săpunul și este improprie pentru alimentarea cazanelor de aburi, carbonatul acid descompunîndu-se, la fierberea apei, în carbonat de calciu insolubil (principala componentă a „pietrei de cazan"). Și alte săruri, cum ar fi sulfatul de calciu, $CaSO_4$, sulfatul de magneziu, $MgSO_4$ etc. dizolvate în apă, fac ca aceasta să fie dură.

Apa oceanelor are o compoziție aproape constantă. Ea conține 35 g săruri la litru, din care 27 g clorură de sodiu. Ea mai conține apoi ionii de magneziu, potasiu, brom și sulfat. Concentrațiile în săruri ale mărilor interioare sînt mai mari (de ex. Marea Mediterană) sau mai mici (de ex. Marea Neagră) decît cea a oceanelor.

Apa de băut (apa potabilă) nu trebuie să conțină substanțe minerale în cantitate prea mare, sau substanțe neobișnuite (cum sînt sulfații). De asemenea trebuie să fie limpede, adică nu trebuie să conțină substanțe insolubile suspendate; acestea se îndepărtează prin decantare și filtrare. De asemenea, nu trebuie să conțină bacterii, în special bacterii care produc epidemii. Pentru alimentarea marilor orașe cu apă, de obicei cu apă de rîu, aceasta se trece prin mari instalații de decantare și filtrare. În apa filtrată se dizolvă apoi mici cantități de clor, pentru omorîrea bacteriilor.

Apele reziduale (apele de scurgere) ale orașelor conțin impurități organice, care le fac improprii pentru băut și spălat. Din fericire, după cîtva timp, apele rîurilor în care se varsă apele reziduale ale orașelor se purifică printr-un fenomen natural, sub influența viețuitoarelor. Multe impurități sînt transformate de microorganisme în bioxid de carbon, amoniac și apă. Bioxidul de carbon și amoniacul sînt asimilate de plante acvatice.

Unele industrii devarsă în rîuri ape reziduale conținînd substanțe chimice care omoară viețuitoarele. Practica aceasta este nocivă, pe de o parte din cauza distrugerii unei surse alimentare importante, peștii, pe de altă

parte din cauza tulburării procesului normal de autopurificare al apelor. O legislaţie severă reglementează deversarea apelor reziduale industriale în rîuri.

Apele minerale. Apa multor izvoare conţine dizolvate cantităţi mai mari decît cele normale de substanţe solide sau gazoase sau substanţe neobişnuite. Apa acestor izvoare se numeşte *minerală.* Apa multor izvoare are o temperatură mai ridicată decît cea ambiantă, ajungînd pînă la 100° (*izvoare termale*).

După natura substanţelor dizolvate, se disting următoarele categorii de ape minerale: *izvoare carbonice*, cu un conţinut mare de bioxid de carbon (CO_2) (Dorna, Covasna) sau cu bioxid de carbon şi carbonaţi acizi de sodiu, calciu şi magneziu (Borsec, Buziaş, Vîlcele, Slănicul Moldovei); *izvoare amare*, conţinînd sulfaţi de magneziu şi sodiu, uneori şi cloruri (Buda, Bălţăteşti, Breazu, Amara); *izvoare sulfuroase*, conţin sulfură de sodiu şi hidrogen sulfurat liber (Pucioasa, Govora, Olăneşti, Călimăneşti); *izvoare iodurate* (Vulcana, Govora).

Apa pură se obţine de obicei din apa naturală prin distilare (p. 18). Apa foarte pură se obţine prin distilare în vase de bioxid de siliciu, SiO_2; sticla obişnuită cedează apei substanţe minerale bazice (în special hidroxid de sodiu). Un procedeu modern de purificare a apei foloseşte substanţe insolubile, aşa-numiţi *schimbători de ioni*, care reţin ionii străini dizolvaţi. Apa tratată prin acest procedeu se numeşte *apă deionizată.*

Proprietăţi fizice. Apa curată este transparentă, inodoră şi nu are gust. În strat subţire este incoloră, în strat mai gros albastră. *Punctele de topire şi de fierbere* ale apei (la presiunea de 760 mm Hg sau 1 atmosferă) stau, după cum se ştie, la baza scării termometrice a lui Celsius şi se notează cu 0°C şi 100°C (p. 68).

Şi alte unităţi de măsură fizice se definesc în raport cu proprietăţile apei. Unitatea de masă, kilogramul, este masa unui decimetru cub de apă la temperatura de 4°C, la care densitatea apei este maximă. *Densitatea* apei de 4°C este deci egală cu unitatea. Unitatea de măsură pentru căldură, *caloria*, este egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu un grad. Un multiplu al caloriei, *kilocaloria*, este egal cu 1000 calorii. Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram dintr-o substanţă cu un grad se numeşte *căldura specifică* a substanţei. Multe substanţe au călduri specifice mai mici decît apa.

Proprietăţile fizice ale apei diferă în multe privinţe de acelea ale altor lichide. Se poate spune că apa este un lichid excepţional. În primul rînd punctele de topire şi de fierbere ale apei au valori anormal de ridicate, în comparaţie cu hidrurile elementelor vecine din sistemul periodic.

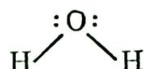
	NH_3	H_2O	HF	H_2S	HCl
p.t.	—78°	0°	—83°	—85°	—115°
p.f.	—33°	+100°	+20°	—61°	—85°

Volumul unei cantităţi date, de ex. al unui kilogram, dintr-un lichid obişnuit scade progresiv (densitatea creşte) cînd scade temperatura. La apă se observă o anomalie: volumul scade numai pînă la 4°, apoi creşte din nou

(densitatea prezintă un maxim la 4°). La 0° se produce apoi o nouă creștere bruscă, mare, a volumului (o scădere a densității); gheața de 0° este mai ușoară decît apa de 0°, iar dilatarea este atît de puternică la înghețare încît se sparg vasele, chiar cele rezistente, în care este conținută apa.

Anomalia densității apei are o mare influență asupra climei planetei și a vieții animalelor și plantelor. Cînd apa rîurilor, a lacurilor și a mărilor scade sub 4°, ea nu mai cade la fund ci, fiind mai ușoară rămîne la suprafață și·îngheață aici. Fiind protejate de stratul de gheață, apele mai adînci nu îngheață pînă la fund, ci au, sub stratul de gheață, temperatura de 4° la care viața poate continua.

Asociația moleculelor apei. Prin diferite metode fizice, s-a stabilit că moleculele apei au forma unui triunghi. Cele două covalențe formează un unghi de 105°, iar lungimea lor este de 1 Å.

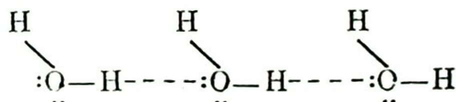


Atomul de oxigen din apă posedă două perechi de electroni nelegați de alți atomi, așa-numiți *electroni neparticipanți.*

Moleculele lichidelor obișnuite se atrag prin forțe de atracție moleculară slabe. Tot acestea determină și formarea cristalelor. Aceste forțe emană de la molecule în mod uniform în toate direcțiile spațiului; din cauza lor moleculele adoptă în general pozițiile cele mai apropiate posibile. (Diferența între lichide și cristale constă în faptul că, în lichide, moleculele își pot ușor schimba locul între ele, în timp ce în cristale moleculele ocupă poziții fixe.)

Între moleculele apei există și un alt tip de legături, mai puternice decît forțele de atracție moleculară (dar mai slabe decît covalențele). Aceste legături unesc un atom de hidrogen al unei molecule, cu atomul de oxigen al alteia; ele se numesc *legături de hidrogen.* Legăturile de hidrogen se datorează următorului fenomen. Nucleul atomului de hidrogen din apă fiind apărat spre exterior de un nor electronic de numai doi electroni, sarcina sa pozitivă exercită o atracție electrostatică asupra electronilor neparticipanți ai atomilor de oxigen (și de alte elemente electronegative, de ex. a atomilor de fluor).

În apa lichidă, mai multe molecule H_2O sînt unite între ele prin legături de hidrogen:



Aceste legături slabe se desfac necontenit, dar în locul lor se refac altele. La o anumită temperatură, numărul legăturilor de hidrogen dintr-o cantitate dată de apă este constant. Cînd crește temperatura, numărul legăturilor de hidrogen scade; mișcările termice ale moleculelor se amplifică, drumul

lor mediu crește: densitatea apei scade. La fierbere toate legăturile de hidrogen se desfac. Vaporii de apă sînt compuși din molecule H_2O, neasociate.

La înghețare, se formează o a doua legătură de hidrogen la oxigen. În cristalul de gheață, fiecare atom de oxigen este înconjurat de patru atomi de

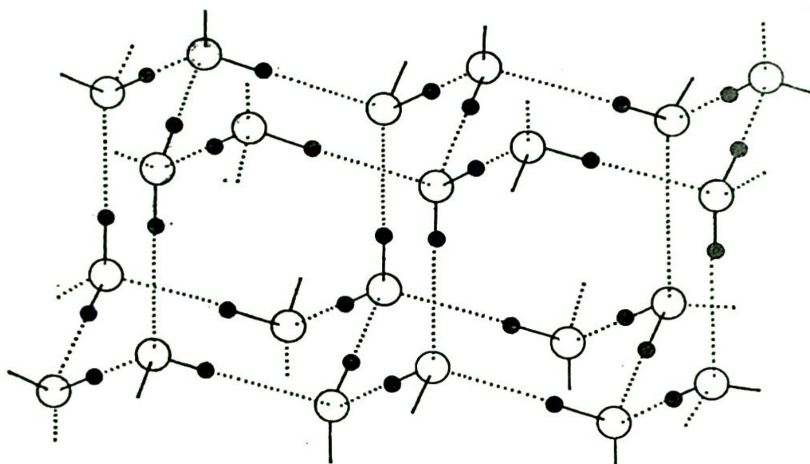


Fig. 38. Legăturile de hidrogen în cristalul de gheață. Sferele albe reprezintă atomi de oxigen, iar cele negre atomi de hidrogen.

hidrogen, doi la distanță mai mică (legați covalent) și doi la distanță mai mare (menținuți în poziția lor prin legături de hidrogen, fig. 38).

Cristalul de gheață conține numărul maxim de legături de hidrogen posibile. Legăturile de hidrogen fiind dirijate în spațiu, moleculele apei în cristal nu ocupă pozițiile cele mai apropiate posibile, cum este cazul în cristalele substanțelor ale căror molecule sînt unite numai prin forțe de atracție moleculară. Aceste cristale din urmă au o *structură compactă*, în timp ce cristalele de gheață au o *structură afînată.*

Cînd cristalul de gheață se topește, o proporție considerabilă din legăturile de hidrogen se desfac. Datorită acestui fapt, în apa lichidă de 0°C o parte din molecule se află la distanțe mai mici unele de altele, decît în cristalul de gheață de aceeași temperatură. În consecință volumul scade brusc la topirea gheții (densitatea crește). În apa lichidă, pe măsură ce se încălzește, se petrec două fenomene antagoniste: pe de o parte numărul total al legăturilor de hidrogen scade, ceea ce determină o creștere a densității, pe de altă parte mișcările termice ale moleculelor se amplifică, ceea ce determină o scădere a densității (ca la toate lichidele). Între 0° și 4°C predomină primul dintre aceste efecte, iar peste 4° C al doilea. Astfel se explică densitatea maximă a apei la 4°C.

Apa ca solvent. Apa este cu mult cel mai important dintre toți solvenții, atît în natură, cît și în tehnică sau în viața de toate zilele. Apa este un sol-

vent pentru electroliţi (substanţe ionice sau formînd ioni la dizolvare în apă). Ionii se dizolvă în apă datorită faptului că atît anionii, cît mai ales cationii se înconjură cu molecule de apă care se leagă de ioni prin legături slabe. Fenomenul se numeşte *solvatarea* ionilor. (Vom vedea mai departe care este explicaţia acestui fenomen.) Apa dizolvă însă şi mulţi compuşi neionizaţi, în special pe aceia care conţin în moleculele lor grupe OH, capabile de a forma legături de hidrogen cu moleculele apei.

Multe reacţii chimice se petrec în soluţie apoasă. Deosebit de importante sînt însă reacţiile biochimice, care au loc în organismele vii şi care constituie însuşi fenomenul vieţii. În marea lor majoritate aceste reacţii se petrec într-un mediu apos.

Hidraţii sărurilor. Apa de cristalizare. Multe substanţe cristalizează din soluţiile lor apoase, la răcire sau concentrare, sub formă de combinaţii cristalizate numite *hidraţi*, conţinînd *apă de cristalizare*, de ex.:

Clorura de aluminiu hexahidrat, $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$

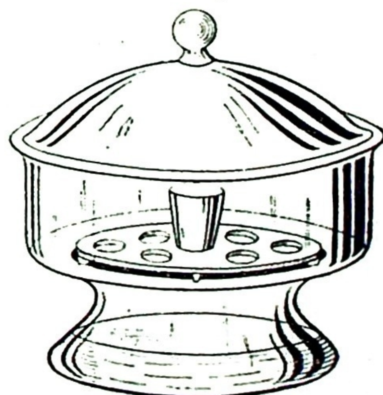
Sulfatul de sodiu decahidrat, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$

Sulfatul de cupru pentahidrat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Unele săruri cristalizează din soluţiile lor apoase, la temperaturi diferite, cu un conţinut diferit de apă de cristalizare. Astfel clorura de calciu, $CaCl_2$, formează cristale cu 6, 4, 2 şi $1H_2O$. Fiecare din aceşti hidraţi este stabil într-un anumit interval de temperatură, cu atît mai înalt cu cît numărul de molecule de apă de cristalizare este mai mic.

Prin încălzire, hidraţii pierd o parte sau toată apa lor de cristalizare. Totodată structura cristalină se modifică profund. Apa de cristalizare este o parte integrantă a cristalului.

Dacă se expun la aer, într-un recipient deschis, bucăţele de clorură de calciu încălzite în prealabil într-un creuzet pînă pierd toată apa de cristalizare (clorură de calciu anhidră), ele absorb după cîtva timp vapori de apă din atmosferă trecînd întîi în $CaCl_2 \cdot H_2O$, apoi în $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, în sfîrşit în $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Substanţele care au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă se numesc *higroscopice*. Ele se utilizează pentru a menţine o atmosferă uscată în recipiente închise, numite *exsicatoare* (fig. 39). O substanţă umedă, închisă împreună cu o substanţă higroscopică (clorură de calciu, acid sulfuric etc.) într-un exsicator, se usucă, cedînd apa ei acesteia din urmă.

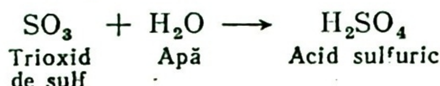

Fig. 39. Exsicator.

Cristalele de $CaCl_2.6H_2O$, lăsate la aer, continuă să absoarbă apă, transformîndu-se într-o soluţie concentrată de $CaCl_2$. Asemenea substanţe se numesc *delicvescente*.

Despre alte proprietăţi importante ale soluţiilor apoase, vezi pagina 118.

Proprietățile chimice ale apei. Apa reacționează cu multe nemetale și metale (v. exemple p. 92).

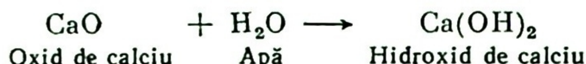
Cu oxizii nemetalelor, apa reacționează dînd *acizi*, de ex.:



$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Trioxid de sulf — Apă — Acid sulfuric

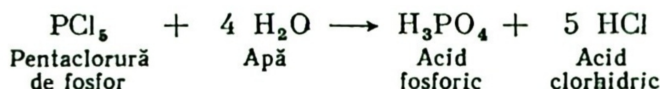
Cu oxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase apa formează *hidroxizi bazici:*



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Oxid de calciu — Apă — Hidroxid de calciu

Apa reacționează cu multe alte substanțe. Se numesc *hidrolize*, reacțiile în care se descompune atît apa cît și substanța, producîndu-se substanțe noi, de ex.:

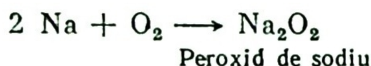


$$PCl_5 + 4\ H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5\ HCl$$

Pentaclorură de fosfor — Apă — Acid fosforic — Acid clorhidric

PEROXIDUL DE HIDROGEN (APA OXIGENATĂ), H_2O_2

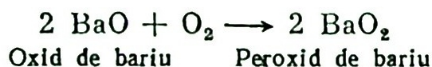
Peroxizi ionici. La arderea sodiului în oxigen sau în aer se obține *peroxidul de sodiu:*



$$2\ Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$$

Peroxid de sodiu

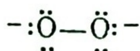
Oxidul de bariu încălzit într-un curent de aer, la 500—600°C, se combină cu oxigenul dînd *peroxidul de bariu.*



$$2\ BaO + O_2 \longrightarrow 2\ BaO_2$$

Oxid de bariu — Peroxid de bariu

Peroxizii de sodiu și de bariu conțin *ionul de peroxid*, O_2^{2-}, cu următoarea structură electronică:



Peroxizii de sodiu și de bariu sînt deci compuși ionici. Formulele lor exacte sînt:



$$2\,Na^+\,O_2^{2-} \quad și \quad Ba^{2+}\,O_2^{2-}$$

Peroxizii de acest fel nu trebuie confundați cu *bioxizii* anumitor metale, cum sînt *bioxidul de plumb*, PbO_2, și *bioxidul de mangan*, MnO_2. Aceștia sînt oxizii unor metale tetravalente și corespund deci formulelor, $Pb^{4+}\,2O^{2-}$ sau $Mn^{4+}\,2O^{2-}$.

Peroxidul de hidrogen sau *apa oxigenată*, H_2O_2, se formează prin tratarea peroxidului de sodiu sau peroxidului de bariu cu un acid diluat, de ex. cu acid sulfuric:



$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2$$



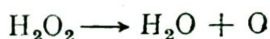
$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

Se obține astfel o soluție de peroxid de hidrogen în apă, care se distilă spre a fi separată de săruri. Distilatul conține cîteva procente de peroxid de hidrogen în apă. Prin distilare fracționată se pot obține soluții mai concentrate sau chiar peroxid de hidrogen pur. La distilarea și conservarea peroxidului de hidrogen pur sau a soluțiilor sale concentrate trebuie să se evite introducerea accidentală de compuși organici ușor oxidabili. Aceștia provoacă o reacție puternică, uneori chiar explozivă.

Peroxidul de hidrogen pur este un lichid vîscos, incolor, cu p.f. 158° (la presiunea atmosferică). Pentru a evita descompunerea, peroxidul de hidrogen se distilă sub presiune redusă. În aceste condiții punctul de fierbere scade, cu atît mai mult cu cît presiunea este mai joasă.

Peroxidul de hidrogen se găsește în comerț sub forma unei soluții de 30% (numită perhidrol). În farmacie se utilizează ca dezinfectant, în soluție de 3%.

Proprietăți chimice. 1. *Descompunerea spontană (de la sine).* Peroxidul de hidrogen se descompune foarte ușor, cu degajare de căldură, în apă și oxigen atomic; atomii de oxigen se combină cîte doi și dau oxigen molecular:



$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$$



$$2\ O \longrightarrow O_2$$

Ca multe alte reacții, reacția aceasta este mult accelerată de căldură. La temperatura camerei, peroxidul de hidrogen este stabil, sau mai corect se descompune atît de încet încît reacția nu poate fi observată. Descompunerea este accelerată mult de catalizatori, cum sînt unele metale fin divizate (Pt, Ag) sau o substanță din organismele vii, numită *catalază*. Bazicitatea sticlei obișnuite descompune de asemenea peroxidul de hidrogen. De aceea soluțiile mai concentrate de peroxid de hidrogen se conservă în sticle acoperite în interior cu un strat de parafină sau în recipiente de polietenă. Unele substanțe, cum sînt fosfatul de sodiu (de fapt ionul de fosfat din acest compus) încetinesc mult descompunerea peroxidului de hidrogen (îl stabilizează).

2. *Reacții de oxidare.* Peroxidul de hidrogen poate ceda oxigen multor substanțe pe care le oxidează. El este deci un ***agent oxidant***. O soluție de

acid iodhidric (sau o soluţie de iodură de potasiu, acidulată cu acid clorhidric sau sulfuric), tratată cu peroxid de hidrogen, pune în libertate iod:



$$2\ HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2\ H_2O$$

Sulfura de plumb, neagră, este transformată în sulfat de plumb, alb:

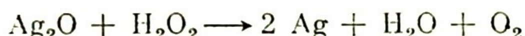


$$PbS + 4\ H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Peroxidul de hidrogen transformă acidul azotos, HNO_2, în acid azotic, HNO_3, acidul sulfuros, H_2SO_3, în acid sulfuric, H_2SO_4, şi fierul bivalent în fer trivalent.

Peroxidul de hidrogen oxidează multe substanţe organice. Pe această proprietate se bazează utilizarea peroxidului de hidrogen ca agent de decolorare sau albire pentru păr, blănuri şi fibre textile.

3. *Reacţii de reducere.* Interesant este faptul că peroxidul de hidrogen poate ceda hidrogen anumitor substanţe, punînd în libertate oxigen. În aceste reacţii, peroxidul de hidrogen se comportă ca un *agent reducător.* Oxidul de argint (brun), precipitat din soluţia de azotat de argint cu NaOH, este transformat de peroxidul de hidrogen în argint metalic, fin divizat (negru):



$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2\ Ag + H_2O + O_2$$

Oxigenul care se degajă poate fi recunoscut cu surceaua de brad, în eprubeta în care se face experienţa (p. 100).

SCURT ISTORIC

Hidrogenul a fost izolat întîia oară de englezul *Henry Cavendish*, în anul 1766, din metale şi acizi. Mai înainte fusese observat de Paracelsus, în secolul al 16-lea, şi de Robert Boyle, în secolul al 17-lea.

Oxigenul a fost obţinut de englezul *Joseph Priestley*, în anul 1774, din oxid de mercur prin încălzire. Priestley a perfecţionat metoda, folosită şi în prezent, de a culege gazele într-un vas umplut cu un lichid, răsturnat peste un recipient conţinînd acelaşi lichid (aşa numita „cuvă pneumatică"). Perfecţionarea lui Priestley a constat în folosirea mercurului în locul apei. Aceasta permite să se izoleze şi gaze solubile în apă, ca acidul clorhidric, bioxidul de sulf şi amoniacul.

Rolul oxigenului în arderi şi în întreţinerea vieţii a fost explicat pentru prima oară de francezul *Antoine Lavoisier* (1743—1794). El a dat o nouă interpretare unor fenomene cunoscute de mult, punînd astfel bazele chimiei moderne. Încălzind mercur (în exces), un timp mai lung, cu o cantitate limitată de aer, el a arătat că numai aproximativ 1/5 din volumul aerului se combină cu mercurul. Gazul rămas necombinat cu mercurul nu întreţine arderea, nici viaţa, şi a fost numit azot. Folosind în mod consecvent balanţa, Lavoisier a arătat că greutatea cîştigată de elementul ars corespunde celei pierdute de aer. Greutatea totală a vasului în care s-a petrecut reacţia nu variază. Observaţii de acest fel au condus pe Lavoisier la formularea exactă a legii conservării masei (întrevăzută înainte de omul de ştiinţă şi literatul rus *Mihail Vasilievici Lomonosov*). Lavoisier a preparat hidrogen trecînd vapori de apă peste fer încălzit la roşu şi a stabilit compoziţia apei, determinată mai tîrziu cu precizie de *Dumas*, în 1843.

OXIDARE ŞI REDUCERE

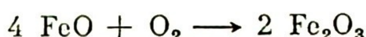
Extinderea noţiunii de oxidare. La început se înţelegea prin *oxidare*, îmbogăţirea în oxigen a unui element sau a unui compus. Sînt oxidări reacţiile care au loc în timpul arderilor în oxigen sau în aer, de ex.:



$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

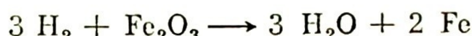


$$2\ Fe + O_2 \longrightarrow 2\ FeO$$



$$4\ FeO + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3$$

Oxigenul necesar unei oxidări poate proveni fie din moleculele de oxigen, ca în reacţiile de mai sus, fie din compuşi oxigenaţi:



$$3\ H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 3\ H_2O + 2\ Fe$$



$$C + PbO \longrightarrow CO + Pb$$

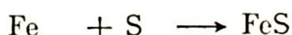
Compuşii oxigenaţi capabili de a ceda oxigen altor compuşi se numesc *agenţi oxidanţi* (de ex. Fe_2O_3 şi PbO, în cele două reacţii de mai sus). Compuşii capabili de a accepta oxigen de la molecule O_2 sau de la compuşi oxigenaţi se numesc *agenţi reducători*, de ex. C, H_2, FeO şi Fe, în reacţiile de mai sus.

Orice oxidare este însoţită de o *reducere:* unul din reactanţi se oxidează, iar celălalt se reduce; în ansamblul ei, orice reacţie de acest fel este o *oxido-reducere.*

Prin extindere au fost numite oxidări şi reacţiile în care nu intervine oxigenul, dar în care un element (liber sau combinat) îşi măreşte valenţa faţă de un element electronegativ, de ex.:



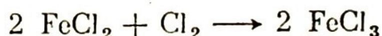
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl$$



$$Fe + S \longrightarrow FeS$$



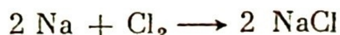
$$Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_2$$



$$2\ FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ FeCl_3$$

Se numesc reduceri reacţiile inverse, în care un element îşi micşorează valenţa faţă de un element electronegativ.

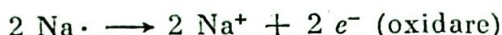
Oxido-reducerile ca reacţii de transfer de electroni. Potrivit definiţiei de mai sus, arderea sodiului în clor:



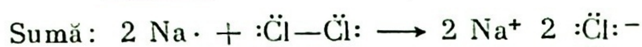
$$2\ Na + Cl_2 \longrightarrow 2\ NaCl$$

este o oxido-reducere; sodiul se oxidează, iar clorul se reduce.

Se produce un transfer de electroni; sodiul pierde electroni, iar clorul se îmbogăţeşte în electroni. Transferul de electroni apare clar, dacă ne imaginăm reacţia descompusă în două procese consecutive:

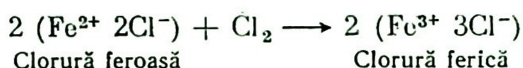




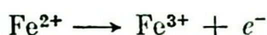


Fireşte, în reacţiile de acest fel electronii nu apar liberi, ci se transferă de la o particulă la alta.

Un asemenea transfer de electroni are loc şi în reacţiile, formulate mai sus, ale fierului cu sulful sau cu clorul, precum şi în oxidarea clorurii feroase la clorură ferică:



Oxidarea în acest proces este:



Pe baza acestor exemple putem introduce următoarele noi definiţii: *oxidarea este o pierdere de electroni, reducerea este o îmbogăţire în electroni*, a unui atom sau a unei grupe de atomi.

Să ne amintim de electrolizele descrise anterior (p. 80). În orice electroliză, la anod (electrodul pozitiv) are loc o pierdere de electroni, o oxidare; la catod (electrodul negativ) are loc un cîştig de electroni, o reducere. De ex. la electroliza sulfatului de cupru, cu electrozi de cupru, la anod atomi de Cu trec în ioni Cu^{2+} (se oxidează); la catod ionii Cu^{2+} trec în Cu metalic (se reduc).

La prima vedere s-ar părea că definirea oxidării şi reducerii prin transfer de electroni se aplică numai la reacţii în care apar sau dispar ioni. În realitate definiţia aceasta se aplică şi la reacţii între molecule covalente, numai că, în acest caz, transferul de electroni este însoţit şi de transferul unor protoni sau altor ioni.

EXERCIŢII

1. Ce valenţă are metalul în următorii oxizi: *a.* Ag_2O; *b.* HgO; *c.* Al_2O_3; *d.* MnO_2; *e.* V_2O_5; *f.* CrO_3; *g.* Mn_2O_7; *h.* OsO_4?

2. Se descompun prin încălzire cantităţi egale din următorii oxizi: Ag_2O, Cu_2O, HgO. Aranjaţi formulele acestor oxizi în ordinea crescîndă a cantităţilor de oxigen degajat.

3. Ce cantitate de clorat de potasiu este necesară pentru a prepara un litru oxigen, măsurat la 25° şi 0,9 atm?

4. La trecerea unui litru de oxigen printr-un aparat în care se produc descărcări electrice, se obţine un amestec de gaze care conţine 3% ozon (în volume). Care este volumul total al gazelor obţinute?

5. Cîţi litri de gaz, la 0° şi 1 atm, conţinînd 1% ozon în volume, sînt necesari pentru a pune în libertate 2,54 g iod din iodura de potasiu?

6. Trecînd 10 litri aer printr-un tubuşor ce conţine o substanţă care reţine apa, greutatea tubuşorului creşte cu 120 mg. Aerul saturat cu vapori de apă conţine la aceeaşi temperatură 15 g apă la $1 m^3$. Care este umiditatea relativă?

7. Ce cantitate de sulfat de cupru cristalizat cu 5 molecule de apă trebuie să luăm pentru a obţine 8 g de substanţă anhidră?

8. Cîţi cm^3 de oxigen, la 0° şi 1 atm., se pot obţine prin descompunerea termică sau catalitică a 100 g soluţie 3,4% de apă oxigenată?

9. Cît minereu de fer, conţinînd 48% Fe_3O_4, trebuie să luăm pentru a obţine 1 tonă fer, presupunînd că se obţine doar 90% din metalul conţinut în minereu?

CAPITOLUL XI

DESPRE SOLUȚII

Concentrații. Se numește *soluție* un amestec omogen (p. 12) constituit din două sau mai multe substanțe. Ne ocupăm aici de soluții în care *dizolvantul* sau *solventul* este lichid, iar substanța dizolvată sau *solvatul* este solid sau gazos.

Sînt mai multe moduri de a exprima *concentrația* unei soluții, adică raportul între cantitatea de solvat și solvent. Se poate de ex. indica numărul de grame de solvat la 100 g de soluție *(procente de masă)* sau de grame de solvat la 100 ml de soluție *(procente de volum)*. Un mod de exprimare a concentrației, adeseori utilizat, este *concentrația molară*, sau *molaritatea* soluției, anume moli de solvat la 1 litru de soluție. Alteori este necesar să se indice numărul de moli de substanță conținut în 1 000 g de solvent, așa-numita *concentrație molală* sau *molalitate*.

Concentrația soluțiilor de gaze în lichide se exprimă, de obicei, în volume de gaz dizolvat la un litru de lichid.

Solubilitatea. Un lichid dizolvă, la o temperatură dată, o cantitate limitată dintr-o substanță. Concentrația maximă ce poate fi atinsă de un solvat într-un solvent, la o anumită temperatură, se numește *solubilitatea* sa. Soluția ce conține concentrația maximă dintr-un solvat, la o temperatură dată, și care poate deci exista în prezența unui exces de solvat, fără a-l mai dizolva, se numește o *soluție saturată*.

Solubilitatea substanțelor variază mult cu natura lor, cu a solventului, și cu temperatura. O soluție apoasă de clorură de sodiu este saturată la 20° cînd conține 358 g NaCl la 1 litru. Solubilitatea clorurii de sodiu nu variază decît puțin cu temperatura. Alte substanțe cum sînt azotatul de sodiu, de potasiu, de amoniu, cloratul de sodiu etc. au solubilități mici la rece și mari la cald. Am văzut în alt loc (p.16) cum se folosește această proprietate pentru purificarea substanțelor.

Unele substanțe sînt foarte puțin solubile în apă. Așa de ex. solubilitatea iodurii de argint este de numai 3×10^{-6} g/l. Asemenea substanțe pot fi considerate, pentru multe scopuri, ca *insolubile*.

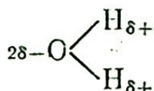
Dizolvarea se datorează faptului că între moleculele solventului și particulele solvatului se stabilesc forțe slabe de atracție. Particulele solvatului

sînt *solvatate*, în soluție. Forțele acestea slabe diferă cu natura solventului și a solvatului.

În cazul unui cristal compus din molecule neutre, legate între ele în cristal prin forțe de atracție moleculare slabe, dizolvarea se datorează faptului că forțe de aceeași natură se stabilesc și între moleculele solvatului și ale solventului. Ca exemplu vom numi dizolvarea iodului (p. 128) și a sulfului (p. 58), compuși din molecule I_2 sau S_8 în solvenți cum sînt sulfura de carbon, CS_2, sau tetraclorura de carbon, CCl_4 și în hidrocarburi ca benzenul, C_6H_6. Iodul și sulful nu se dizolvă însă în apă, pentru că forțele de atracție moleculară ce emană de la ele sînt prea slabe pentru a despărți moleculele de apă, legate între ele prin legături de hidrogen (p. 109).

Substanțele care conțin grupe OH, fie ionizate cum este cazul la hidroxizi ca NaOH, sau neionizate, cum sînt substanțele organice numite alcooli, se dizolvă în apă grație proprietății lor de a forma legături de hidrogen cu moleculele apei (p.109). Zahărul obișnuit (zaharoza) este compus din molecule mari, posedînd opt grupe OH. Solubilitatea zahărului se datorează solvatării acestor grupe prin legături de hidrogen cu moleculele apei. Substanțele de acest tip nu se dizolvă în solvenți ca sulfura sau tetraclorura de carbon și benzenul care nu dezvoltă legături de hidrogen.

Substanțele ce cristalizează în rețele ionice, ca NaCl, KBr, KNO_3 Na_2SO_4 etc., sînt solubile în apă. Faptul acesta se explică astfel. În molecula de apă, atomul de oxigen, mai electronegativ decît atomul de hidrogen, atrage mai puternic spre el electronii legăturilor covalente O—H. Din cauza aceasta sarcina celor doi electroni ce formează o legătură O—H este repartizată neegal între atomul de oxigen și cel de hidrogen. În molecula apei există deci sarcini electrice mici, mult mai mici decît sarcina elementară a electronului (ceea ce se notează cu litera grecească δ).



Aceste sarcini, egale și de semn contrar, formează ceea ce se cheamă un *dipol electric*. Moleculele în care există astfel de sarcini mici se numesc *molecule polare*, iar legăturile sînt *legături covalente polare*. Deși în moleculă apar sarcini electrice mici, molecula în ansamblu este neutră, deoarece sarcinile se compensează, din punct de vedere electric, în interiorul ei. Aceasta înseamnă că un corp, chiar dacă este constituit din molecule polare, nu poate fi în ansamblu încărcat cu sarcini electrice reprezentînd fracțiuni din sarcina elementară.

Ionii, atît cei pozitivi cît și cei negativi, se înconjoară cu moleculele de apă, se solvatează, prin legături *ioni-dipoli*. Aceste legături sînt uneori destul de puternice pentru a învinge atracțiile electrostatice care unesc ionii în cristalele ionice. În acest caz cristalul se dizolvă. Cînd atracțiile electrostatice din cristal sînt mai puternice, cum este cazul la cristalele de AgCl, AgBr, AgI și altele, substanțele respective sînt insolubile în apă.

Cristalele compuse din rețele atomice, în care toți atomii sînt legați între ei prin covalențe, cum sînt cristalele de carbon (diamant, grafit), de

fosfor negru sau de siliciu, sînt insolubile în toţi solvenţii. În cazul acesta solventul ar trebui să rupă covalenţele, ceea ce nu este posibil fără a modifica natura chimică a substanţei. De aceea nu există solvenţi capabili să dizolve fizic cristalele atomice.

Solubilitatea gazelor în lichide. Solubilitatea gazelor în lichide creşte cu presiunea; spre deosebire de solubilitatea solidelor (şi lichidelor) ea scade cu temperatura.

Diferitele gaze au solubilităţi diferite în lichide. Un litru de apă de 0° dizolvă, la presiunea de 1 atm, următoarele volume de gaze:

17 ml H_2, 23 ml N_2, 49 ml O_2, 53 ml Ar, 1710 ml CO_2, 5820 ml NH_3

Se numeşte *coeficient de absorbţie*, la o anumită temperatură, volumul de gaz în ml dizolvat, la presiunea de 1 atm, într-un litru de lichid, la acea temperatură.

La temperatură constantă, *volumul de gaze care se dizolvă într-un litru de solvent este proporţional cu presiunea.* Legea aceasta, numită *legea lui Henry*, este valabilă numai pentru gaze greu solubile şi pentru concentraţii mici de gaz în soluţie. Ea nu este valabilă pentru gaze uşor solubile, ca CO_2, NH_3, SO_2 şi HCl.

Dacă se dizolvă într-un lichid un amestec de gaze (v. p.73), legea de mai sus se modifică astfel: *volumul din fiecare gaz, care se dizolvă într-un litru de solvent, este proporţional cu presiunea sa parţială (legea lui Dalton).* Să considerăm de ex. un amestec de gaze, aerul. Cele trei gaze principale din aer sînt azotul (78%), oxigenul (21%) şi argonul (1%). În aer de 1 atmosferă, presiunile parţiale ale celor trei gaze sînt deci:

0,78 atm N_2 0,21 atm O_2 şi 0,01 atm Ar

Volumele de gaze din aer, dizolvate în 1 l (=1 000 ml) apă, la 0° şi 1 atm, vor fi, ţinînd seama de coeficienţii de absorbţie de mai sus:

Azot:	23 × 0,78 =	18,72 ml =	63,3%
Oxigen:	49 × 0,21 =	10,29 ml =	34,9
Argon:	53 × 0,01 =	0,53 ml =	1,8
Volumul gazului dizolvat:		29,54 ml	100,0

După cum se vede, aerul dizolvat în apă conţine considerabil mai mult oxigen decît aerul atmosferic, fapt important pentru viaţa animalelor şi plantelor acvatice.

Cînd barbotăm un gaz inert, prin soluţia unui alt gaz într-un lichid, primul gaz dezlocuieşte pe al doilea. Astfel putem goni în întregime oxigenul, şi chiar gaze mai solubile ca bioxidul de carbon, CO_2 şi amoniacul, NH_3, din soluţiile lor apoase, prin barbotare de azot sau argon prin aceste soluţii. De asemenea, la fierberea acestor soluţii, gazele dizolvate sînt gonite în întregime. Nu putem deslocui însă din soluţiile lor apoase, gazele

care formează combinații chimice cu apa, ca HCl, HBr și HI. Cînd fierbem soluția unui hidracid (HCl, HBr și HI) gazul nu este gonit, ci distilă soluția acidului.

Urcarea punctului de fierbere și depresiunea punctului de topire al soluțiilor. Soluțiile substanțelor nevolatile au puncte de fierbere mai ridicate decît solventul pur. Urcarea punctului de fierbere al unei soluții diluate este proporțională cu concentrația molală a soluției. Zaharoza (zahărul obișnuit) este o substanță cu masa moleculară 342. O soluție care conține 34,2 g (sau 1/10 mol) zaharoză la 1 000 g apă fierbe (la presiunea de 1 atm) la 100,052°. O soluție de concentrație dublă (68,4 g = 1/5 mol zaharoză în 1 000 g apă) fierbe la 100, 104°; o soluție care conține 17,1 g (1/20mol) zaharoză la 1 000 g apă fierbe la 100,026° etc. Ureea este o substanță organică, cu masa moleculară 60. O soluție de 6,0 g uree (1/10 mol) la 1 000g apă fierbe la 100,052°; o soluție de concentrație dublă fierbe la 100,104° etc.

Urmează din aceste exemple și din multe altele că natura substanței dizolvate este indiferentă. Urcarea punctului de fierbere este proporțională cu numărul de moli de substanță dizolvată, nu cu natura substanței (urcarea depinde și de natura solventului). Se numește *urcare molală a punctului de fierbere* sau *constanta ebulioscopică* a unui solvent, urcarea care s-ar produce la dizolvarea unui mol dintr-o substanță oarecare în 1 000 g din acel solvent.

Constanta ebulioscopică, K_e, a apei este, după cele de mai sus, 0,52°. În mod similar s-a găsit că pentru alcool, $K_e = 1,15°$; pentru benzen, $K_e = 2,57°$.

Cunoscînd constanta ebulioscopică a unui solvent, putem determina masa moleculară necunoscută, M, a unei substanțe, solubilă în acel solvent. Dacă dizolvăm g_s grame din această substanță în g_d grame de solvent și găsim că punctul de fierbere al acestei soluții este t_s, în timp ce punctul de fierbere al solventului pur (la aceeași presiune) este t_d, putem afla M cu ajutorul următoarei ecuații:

$$t_s - t_d = K_e \frac{1000\ g_s}{M g_d} \quad \text{sau} \quad M = K_e \frac{1000\ g_s}{(t_s - t_d)\ g_d} \tag{1a}$$

Metoda ebulioscopică pentru determinarea masei moleculare este mult utilizată în practică. Se folosesc termometre care permit să se determine diferența punctelor de fierbere ale soluției și solventului pur, cu o precizie de cel puțin 0,001°.

Un fenomen similar s-a observat la determinarea punctelor de topire ale soluțiilor. Acestea sînt mai scăzute decît punctul de topire al solventului pur. În mod similar, *depresiunea punctului de topire al soluției* este proporțională cu concentrația molală a soluției. Se numește *depresiune molală a punctului de topire* sau *constantă crioscopică, K_t,* a unui solvent, depresiunea produsă de un mol dintr-o substanță la dizolvarea în 1 000 g solvent. Constanta crioscopică a apei este 1,87°: a benzenului este 5,12°.

Cunoscînd constanta crioscopică a unui solvent putem determina masa moleculară a unei substanţe procedînd la fel ca în cazul metodei ebulioscopice, şi folosindu-ne de o formulă asemănătoare:

$$M = K_t \frac{1000\ g_s}{(t_d - t_s)\ g_d} \tag{1b}$$

În această formulă t_d este punctul de topire al solventului pur; t_s este punctul de topire al soluţiei; g_s şi g_d au aceeaşi semnificaţie ca la metoda ebulioscopică.

Osmoza şi presiunea osmotică. Cînd două soluţii de concentraţie inegală (sau o soluţie şi solventul pur) sînt separate printr-o *membrană semipermeabilă* (adică o membrană care permite trecerea moleculelor solventului, nu însă ale solvatului) atunci soluţia concentrată se diluează, iar cea diluată se concentrează (volumul soluţiei concentrate creşte, iar al celei diluate scade; la fel şi al solventului pur); se produce *osmoză*.

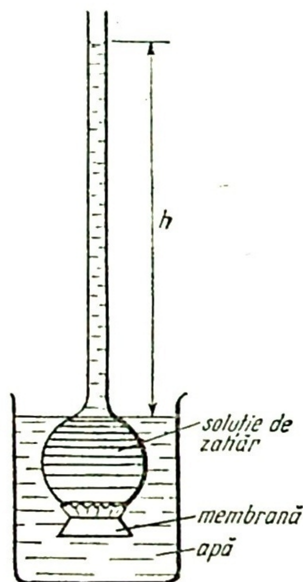


Fig. 40. Celulă osmotică cu membrană naturală.

O *celulă osmotică* este reprezentată în fig. 40. Drept membrană semipermeabilă se foloseşte o băşică de porc, legată etanş cu sfoară de marginea pîlniei. În pîlnie se introduce o soluţie concentrată de zahăr, iar în paharul exterior apă. La începutul experienţei cele două lichide sînt la acelaşi nivel. După cîteva ore, lichidul se urcă în tubul pîlniei pînă la un anumit nivel. Lichidul din pîlnie este deci supus unei *presiuni osmotice*. Cînd soluţia atinge înălţimea *h*, presiunea hidrostatică a acestei coloane de lichid este egală cu presiunea osmotică a soluţiei din pîlnie. Din înălţimea coloanei de lichid, *h*, putem deci deduce presiunea osmotică.

Membranele animale nu sînt membrane semipermeabile perfecte, în special pentru substanţe cu molecule mici. Mai bune sînt membranele de cianoferat (II) de cupru, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, obţinut din cianoferat (II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$ şi sulfat de cupru. Cianoferatul (II) de cupru este o substanţă de culoare brună, insolubilă în apă. Rezistenţa mecanică a acestei substanţe este foarte mică. De aceea se îmbibă un vas de porţelan poros sau de lut nezmălţuit cu o soluţie de cianoferat (II) de potasiu şi apoi se înmoaie acest vas într-o soluţie de sulfat de cupru. Cianoferatul (II) de cupru se precipită în porii vasului. Vasul astfel pregătit se pune în legătură etanşă cu un tub de sticlă, vertical, ca în fig. 40, sau cu un manometru de mercur. Cu asemenea aparate sau altele mai perfecţionate se pot măsura presiuni osmotice foarte mari, pînă la 270 atm.

Osmoza se datorează tendinţei solvatului de *a difuza* în solvent, la fel cum moleculele unui gaz tind să difuzeze în alt gaz (v.p.67). Dacă pe fundul unui cilindru vertical, umplut cu apă, depunem, cu ajutorul unei pîlnii cu coadă lungă, o soluţie concentrată de sulfat de cupru, avînd grijă ca cele două lichide să nu se amestece mecanic, observăm după un timp mai lung o pă-

trundere sau difuzare a stratului inferior colorat în stratul superior incolor. După un timp foarte lung, soluţia devine omogenă (are aceeaşi concentraţie în tot cuprinsul ei). Difuziunea sulfatului de cupru se datorează mişcărilor proprii ale ionilor acestei substanţe printre moleculele solventului. Difuziunea are loc în două sensuri contrare: moleculele de apă difuzează în stratul de soluţie şi ionii din soluţie difuzează în stratul de apă. Există deci o presiune de difuzare a ionilor (sau moleculelor) în solvent şi o presiune dirijată în sens contrar, de diluare a soluţiei cu molecule ale solventului. Cînd prima mişcare este împiedicată de membrana semipermeabilă, are loc numai mişcarea moleculelor solventului, prin membrană, în soluţia concentrată.

Prin diferite măsurători, efectuate cu substanţe neionizate, cum este de ex. zaharoza s-au stabilit legile presiunii osmotice. S-a găsit astfel că, la temperatura constantă, presiunea osmotică creşte proporţional cu concentraţia. Dacă notăm presiunea osmotică cu p şi concentraţia (în moli la litru) cu c, ajungem la relaţia:

$$\frac{p}{c} = \text{constant} \qquad (2)$$

Concentraţia, c, fiind invers proporţională cu volumul, v, al soluţiei, este valabilă, la temperatură constantă, expresia:

$$p\,v = \text{constant}$$

După cum se vede, această ecuaţie este analogă cu legea Boyle-Mariotte a gazelor.

Presiunea osmotică variază cu temperatura şi anume creşte cînd se ridică temperatura. Măsurători de presiuni osmotice, la diferite temperaturi, au arătat că presiunea osmotică variază direct proporţional cu temperatura absolută, adică:

$$\frac{p}{T} = \text{constant} \qquad (3)$$

Această expresie corespunde legii lui Charles a gazelor. (Legile de mai sus, privind presiunea osmotică, sînt valabile numai pentru soluţii diluate; la soluţii concentrate se observă abateri, întocmai ca în cazul gazelor la temperaturi joase şi presiuni mari.)

S-a ajuns astfel la concluzia că, *presiunea osmotică a unei soluţii (diluate) este egală şi variază în acelaşi mod cu temperatura ca presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi gazoasă şi ar ocupa un volum egal cu al soluţiei.*

Analogia aceasta între gaze şi soluţii a condus la o aplicaţie practică importantă: din măsurarea presiunii osmotice se pot determina mase moleculare ale substanţelor dizolvate, la fel cum se determină aceste mărimi pe baza legilor gazelor.

Fenomene osmotice în organismele vii. Celulele din organismele vii sînt înconjurate de membrane semipermeabile. Se înţelege că fenomenele osmotice sînt de mare importanţă în fiinţele vii. Astfel celulele roşii ale sîngelui sînt impermeabile pentru clorura de sodiu,

dar permeabile pentru apă. Dacă se introduc celule roşii într-o soluţie de clorură de sodiu a cărei presiune osmotică este mai mare decît aceea a soluţiei din interiorul celulelor (*soluţie hipertonică*), atunci difuzează apă din celule în exterior şi celulele se zbîrcesc. Introduse într-o soluţie mai diluată (*soluţie hipotonică*) sau în apă curată, celulele roşii ale sîngelui se umflă cu apă pînă ce membrana lor plesneşte şi conţinutul lor se varsă în soluţia înconjurătoare.

Două soluţii care au aceeaşi presiune osmotică, indiferent de natura substanţelor dizolvate, se numesc *soluţii izotonice*. Lichidul sîngelui în care sînt suspendate celulele roşii, *plasma sanguină*, este izotonic cu o soluţie de clorură de sodiu de 0,86% (*soluţie fiziologică* de clorură de sodiu). Cînd se injectează soluţii de medicamente în sînge, acestea trebuie să fie izotonice cu plasma sanguină.

Fenomenele osmotice sînt importante şi pentru viaţa plantelor. În mod normal, apa pe care plantele o extrag prin rădăcinile lor din pămînt este hipotonică faţă de sucul din celule. Cum pereţii celulelor sînt semipermeabili, datorită unei căptuşeli cu o substanţă cu structură complicată numită protoplasmă, celulele se umflă cu apă. Presiunea osmotică mare ce domneşte în celulele vegetale ale plantelor tinere, verzi, determină rigiditatea lor. Fenomenul se numeşte *turgescenţă*. Cînd celulele vegetale pierd, prin evaporare, mai multă apă decît pătrunde dinafară prin osmoză, plantele îşi pierd rigiditatea, se veştejesc.

Determinarea masei moleculare la soluţiile electroliţilor. Determinarea masei moleculare, prin metoda crioscopică, ebulioscopică sau osmotică, dă rezultate corecte la substanţe neionizate, compuse din molecule covalente, ca zahărul sau ureea. Aplicate la substanţe care, în soluţie apoasă, sînt constituite din ioni, adică la acizi, baze şi săruri (electroliţi), metodele acestea dau valori mult mai mici decît cele prevăzute.

Se credea, în secolul trecut, că clorura de sodiu este compusă din molecule NaCl. Masa moleculară a clorurii de sodiu ar fi trebuit să fie, în acest caz, egală cu suma maselor atomice: $23+35,5 = 58,5$. În realitate masa moleculară găsită experimental este aproximativ de 2 ori mai mică. Raportul între masa ipotetică calculată, $M°$, şi cea efectiv găsită, M, a fost numit factorul $i = M°/M$.

La substanţe ca NaCl, KCl, $NaNO_3$, $MgSO_4$ etc. i este puţin mai mic decît 2 şi se apropie cu atît mai mult de 2 cu cît soluţia este mai diluată. La o altă grupă de substanţe, cum sînt K_2SO_4, $CaCl_2$, $NaHSO_4$ etc. i tinde către 3; la cianoferatul (III) de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$, i tinde către 4; în sfîrşit la cianoferatul (II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, i tinde către 5 (în soluţii diluate).

Explicaţia acestei anomalii aparente rezidă în faptul că toate aceste săruri sau electroliţi nu sînt compuşi din molecule, ci din ioni. Depresiunea punctului de topire, urcarea punctului de fierbere şi presiunea osmotică sînt proporţionale cu *numărul particulelor* mişcîndu-se liber în soluţie şi sînt independente de natura lor (cationi, anioni sau molecule neutre). Deci substanţele formulate mai sus (şi altele) compuse din doi ioni prezintă factorul i egal aproximativ 2, cele compuse din 3 ioni au i egal aproximativ 3 etc.

Factorii i nu sînt riguros egali cu 2,3,4 etc. pentru că, în soluţie, o parte din ionii de semn contrar se asociază formînd perechi de ioni, sau asociaţii de mai mulţi ioni, care se desfac şi se refac necontenit. Proporţia de perechi de ioni este cu atît mai mare cu cît soluţia este mai concentrată. Astfel la o soluţie de KCl 0,1 molală $i = 1,86$; iar la o soluţie 0,01 molală, $i = 1,96$.

EXERCIȚII [1]

1. Ce cantitate de hidroxid de potasiu (KOH) este necesară pentru a prepara 1 litru de soluție 29%, a cărei densitate este 1,28 g/ml?

2. Cîte grame de acid sulfuric 100% sînt necesare pentru a prepara 500 ml soluție molară?

3. O soluție conținînd 585 g hidroxid de sodiu (NaOH) la litru are densitatea 1,44. Care este compoziția în procente?

4. Se amestecă 100 g soluție 10% acid sulfuric cu 300 g soluție 15% acid sulfuric. Care este concentrația procentuală a soluției rezultate?

5. Se amestecă 10 g soluție 20% acid clorhidric cu 30 g soluție 15% hidroxid de sodiu.

a. Soluția rezultată este acidă sau bazică?

b. Care este compoziția procentuală a soluției finale? (Rezultatele se vor calcula cu două zecimale.)

6. Într-o sticlă cu pereți groși umplută pe jumătate cu o soluție molară de apă oxigenată se introduce o cantitate mică de catalizator, care descompune apa oxigenată în oxigen și apă. Se astupă repede sticla cu un dop, care se leagă strîns de gîtul sticlei.

a. Scrieți ecuația chimică a reacției.

b. Care este presiunea, la 0°, în interiorul sticlei, după ce toată apa oxigenată s-a descompus? (În calcule se va considera că oxigenul nu se dizolvă în apă.)

7. Prin dizolvarea unei cantități de 85 g dintr-o substanță în 1 000 g apă, se observă o creștere a punctului de fierbere de 0,374°. Care este masa moleculară a substanței dizolvate?

8. La dizolvarea unei cantități de 25 g dintr-o substanță în 100 g benzen, punctul de topire al acestuia scade cu 0,703°. Care este masa moleculară a substanței?

9. Cu cît va crește punctul de fierbere al unei soluții care conține 7,5 g uree (CH_4ON_2) în 85 g apă?

10. Într-o celulă osmotică se introduce în interior o soluție ce conține 2,5 g glucoză ($C_6H_{12}O_6$) în 100 g apă. Ce concentrație, în g/100 g apă, trebuie să aibă o soluție de uree (CH_4ON_2) pusă în vasul exterior al celulei osmotice, pentru ca nivelul lichidului din interiorul celulei osmotice să rămînă constant și egal cu nivelul lichidului din exterior?

(*Indicație:* se vor calcula masele moleculare ale glucozei și ureei; soluțiile din vasul interior și din cel exterior trebuie să aibă aceeași molalitate.)

---

[1] În exercițiile care urmează, dacă nu se indică altfel, procentele reprezintă procente de masă.

CAPITOLUL XII

HALOGENII

Grupa VII a sistemului periodic cuprinde cinci elemente: fluorul, F, clorul, Cl, bromul, Br, iodul, I și astatinul, At (v.p.42—43). Primele patru se găsesc în natură. Ultimul a fost obținut numai pe cale artificială și este un element nestabil (radioactiv). Astatinul, produs pînă în prezent numai în cantități mici, a fost încă puțin studiat din punct de vedere chimic.

Halogenii formează molecule compuse din doi atomi, F_2, Cl_2, Br_2 și I_2. Nici unul dintre halogeni nu apare în formă moleculară, în natură, din cauză că moleculele halogenilor sînt extrem de reactive. Ele tind să treacă în forme mai stabile, în special în ioni de halogenuri.

După cum s-a arătat înainte, atomii halogenilor au șapte electroni în stratul lor de valență. Pentru a forma ioni, cu octet complet, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, fiecare atom are nevoie de un singur electron.

Starea naturală. Cea mai răspîndită combinație a fluorului este *fluorita* sau *fluorura de calciu*, CaF_2, insolubilă în apă. Un alt mineral conținînd fluor este *criolita*, o combinație complexă cu formula Na_3AlF_6.

Clorul se găsește sub formă de ioni de clorură, Cl^-, în apa de mare (circa 2%) alături de ionii Na^+, Mg^{2+} și K^+. Din apa de mare s-au depus prin evaporare, în epocile geologice trecute, imense depozite de sare, care au fost apoi acoperite de alte straturi ale scoarței pămîntului. Clorura de sodiu se obține din aceste zăcăminte prin exploatare minieră, în saline, sau, pentru nevoile industriei chimice, sub formă de soluție. Pentru aceasta se pompează apă în zăcămîntul de sare și se scoate soluția (v. fig. 41, p.127).

Bromul se găsește sub formă de ioni de bromură, Br^-, în apa de mare, însă în concentrație mult mai mică decît clorul (0,006% Br^-). Iodul se găsește în concentrație și mai mică în apa de mare, în cea mai mare parte sub formă de combinații organice în viețuitoarele marine. Cantități relativ mari de iod au fost descoperite în apele fosile care însoțesc petrolul.

Obținerea halogenilor. Singura metodă pentru a obține *fluorul* este prin electroliză. Drept electrolit servește hidrofluorura de potasiu, KHF_2, topită (obținută din fluorură de potasiu, KF și acid fluorhidric, HF). Electroliza se efectuează într-un aparat asemănător celui folosit la electroliza clorurii de sodiu topite (fig. 24, p. 80). Prepararea fluorului prezintă unele

dificultăți din cauza marii reactivități a acestui element.

Clorul se obține industrial, în foarte mari cantități, prin electroliza unei soluții concentrate de clorură de sodiu. Reacțiile chimice ce au loc la această electroliză sînt descrise în alt loc (p. 251). Simultan cu clorul se formează, la electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă, și hidroxid de sodiu. În consecință uzinele de clor produc simultan și hidroxid de sodiu (așa-numita sodă caustică).

În industrie se folosesc două procedee pentru producerea clorului și hidroxidului de sodiu, prin electroliză.

a. Procedeul cu diafragmă. Clorul, care se degajă la anod, reacționează cu hidroxidul de sodiu care se acumulează în jurul catodului. De aceea este necesar să se despartă spațiul anodic de spațiul catodic printr-o *diafragmă*. Diafragma permite trecerea ionilor, care transportă curentul, dar oprește amestecarea soluțiilor din cele două spații. Drept diafragmă servește o pînză din fibre de azbest (un mineral ce nu este atacat de clor, nici de hidroxidul de sodiu). Diafragma este îmbibată, pentru a fi etanșă, cu sulfat de bariu (de asemenea inert față de Cl_2 și NaOH).

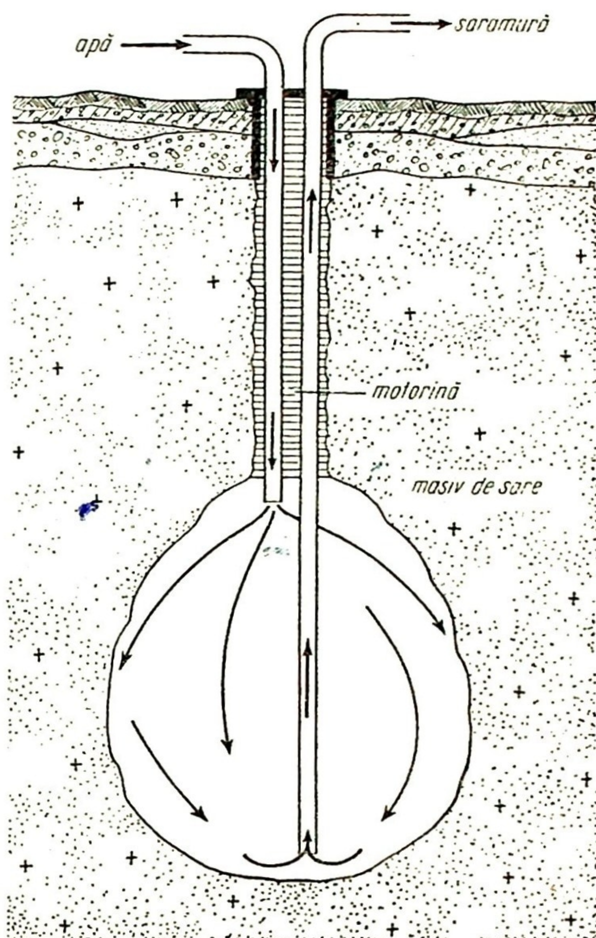


Fig. 41. Extragerea sării, din zăcăminte, sub formă de soluție concentrată.

Anozii sînt făcuți din cărbune grafitat care nu este atacat de clor, iar catozii din sită de sîrmă de fer. Peste catod se așterne diafragma în modul indicat în fig. 42.

O asemenea celulă electrolitică funcționează continuu. Clorul și soluția de hidroxid de sodiu se scot, pe măsură ce se formează (v. figura), iar celula se alimentează cu soluția proaspătă de NaCl, pe măsură ce aceasta se consumă.

b. Procedeul cu catod de mercur nu necesită diafragmă, căci sodiul format se dizolvă în mercur sub forma unui aliaj lichid (amalgam de sodiu). Mercurul ce constituie catodul curge, în strat subțire, pe fundul celulei electrolitice, scurgîndu-se continuu într-o cuvă de fer. În aceasta are loc reacția sodiului cu apa, ducînd la hidroxid de sodiu. Mercurul rămas este reintrodus în circuit, cu ajutorul unei mici pompe. Clorul se degajă în spațiul superior al celulei.

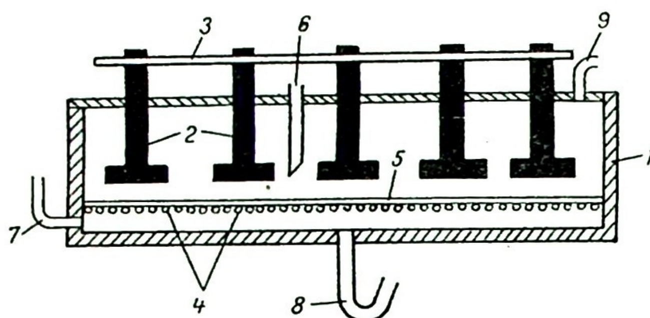
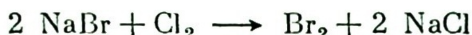
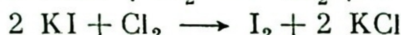


Fig. 42. Electroliză cu diafragmă:
1. vasul de electroliză; 2. anozi; 3. intrarea curentului; 4. catod de sită; 5. diafragmă; 6. intrarea electrolitului; 7. ieşirea hidrogenului; 9. ieşirea soluţiei de hidroxid; 8. ieşirea clorului.

Bromul şi iodul se obţin din bromuri sau ioduri de metale alcaline, prin deslocuire cu clor:

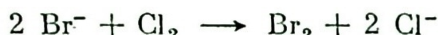


$$2\ NaBr + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\ NaCl$$

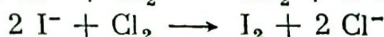


$$2\ KI + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\ KCl$$

De fapt aceste două reacţii au loc între moleculele de clor şi ionii de brom sau de iod. Ionii metalelor alcaline nu iau parte la reacţie, de aceea este inutil să mai apară în ecuaţia chimică. Este deci mai simplu a formula aceste reacţii astfel:



$$2\ Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$$



$$2\ I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\ Cl^-$$

Clorul este, după cum reiese din aceste reacţii, un agent oxidant mai puternic decît bromul şi iodul. Altfel spus, clorul molecular, Cl_2, are o tendinţă mai mare de a trece în ioni Cl^-, decît bromul şi decît iodul. Bromul liberează, la fel ca şi clorul, iod molecular din ionii de iodură.

EXPERIENŢE. *a*. Peste o soluţie apoasă de NaBr, conţinută într-o eprubetă, se toarnă puţină apă de clor (soluţie de clor în apă). Soluţia se îngălbeneşte imediat datorită bromului pus în libertate. Se toarnă cîteva picături de sulfură de carbon, CS_2, sau de tetraclorură de carbon, CCl_4. Aceste lichide, nemiscibile cu apa şi mai grele decît ea, dizolvă bromul depunîndu-se sub forma unui strat, colorat galben-brun, pe fundul eprubetei.

b. Se repetă experienţa de mai sus cu o soluţie de KI. Stratul inferior de soluţie în CS_2 sau CCl_4 este colorat, în acest caz, violet.

Clorul mai poate fi obţinut din acid clorhidric, cu agenţi oxidanţi ca bioxidul de mangan sau permanganatul de potasiu.

Iodul poate fi pus în libertate din ioduri, în soluţie apoasă, la temperatura camerei, cu oxidanţi de felul apei oxigenate (p.112) sau ozonului (p.104).

Iodul, în cantităţi mici, în soluţie apoasă, colorează intens albastru o soluţie de amidon (scrobeală albă) în apă. Reacţia este folosită pentru recunoaşterea urmelor de iod.

Nu există nici un oxidant destul de puternic pentru a pune în libertate fluor, F_2, din ionii de fluor, F^-.

Proprietăţi fizice. *Fluorul* este un gaz incolor în strat subţire, galben-verzui în strat gros.

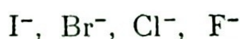
Clorul este un gaz galben-verzui, cu punctul de fierbere —34°C. Cînd este perfect uscat, clorul nu atacă ferul. De aceea clorul se conservă și se transportă în cilindri sau în vagoane cisternă de oțel. În aceste recipiente, clorul este lichid în cea mai mare parte. La presiunea de 1 atm, clorul se lichefiază la —34°; la 4 atm se lichefiază la 0° iar la 6 atm la 20°. În consecință, pentru lichefierea clorului este suficient ca el să fie comprimat la presiunea care corespunde temperaturilor indicate mai sus.

Cînd se scoate clor gazos dintr-un cilindru de clor, de ex. la 20°, presiunea rămîne de 6 atm pînă se vaporizează ultima picătură de lichid; apoi presiunea scade, pînă atinge presiunea exterioară. Presiunea care domnește deasupra unui lichid, așa-numita *presiune de vapori*, depinde numai de temperatură (și firește de natura substanței), dar este independentă de volumul recipientului în care este conținut lichidul. Dacă, menținînd temperatura constantă, mărim volumul deasupra lichidului (de ex. legînd recipientul cu lichid de un recipient vidat), presiunea rămîne neschimbată (atîta timp cît mai rămîne lichid de față); o parte din lichid se evaporă, pînă se atinge presiunea de vapori ce corespunde temperaturii respective.

După cum se vede, gazele condensabile (lichefiabile) se deosebesc de gazele așa-numite *permanente* (cum sînt hidrogenul, oxigenul și azotul). Acestea nu pot fi lichefiate, la temperatura obișnuită, prin simplă comprimare, ci pentru a fi lichefiate trebuie și răcite. Din această cauză ele nu pot fi obținute în stare lichidă, în recipiente de presiune, la temperatura ambiantă.

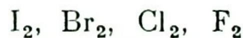
Bromul este un lichid de culoare brună cu p.f. 59°. Iodul formează cristale de culoare neagră-violetă, cu luciu metalic. Punctul de topire al iodului este 114°. Iodul trece foarte ușor din stare solidă în stare de vapori. Fenomenul acesta, numit *sublimare*, se folosește pentru purificarea iodului (v. fig. 43). Vaporii de iod sînt violeți.

Proprietăți chimice. Fluorul este cel mai electronegativ dintre elemente (p. 46), cu alte cuvinte este elementul cel mai atrăgător de electroni. De aceea fluorul are cea mai mare tendință de a forma ioni negativi (F^-). În consecință, fluorul molecular este cel mai puternic oxidant cunoscut.



$$I^-,\ Br^-,\ Cl^-,\ F^- \longrightarrow$$

Stabilitatea ionilor



$$I_2,\ Br_2,\ Cl_2,\ F_2 \longrightarrow$$

Puterea oxidantă a moleculelor

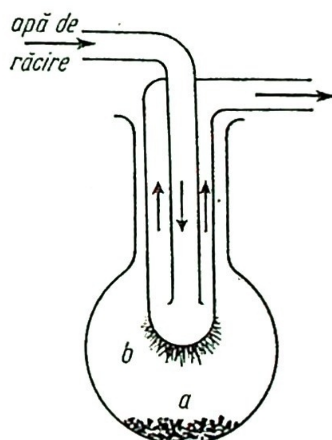
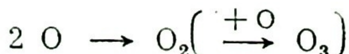


Fig. 43. Aparat pentru sublimarea iodului. Iodul impur, din *a*, se vaporizează prin încălzire și se depune cristalizat, în *b*, pe răcitor.

Fluorul reacționează practic cu toate elementele, dînd fluoruri. Cu apa la temperatură joasă, reacționează violent, dînd acid fluorhidric și atomi de oxigen, care se combină apoi cîte doi dînd molecule de oxigen și puțin ozon:



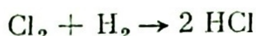
$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HF + O$$



$$2\ O \longrightarrow O_2\left(\xrightarrow{+O} O_3\right)$$

Ne vom ocupa, în cele ce urmează, în special de proprietăţile clorului. Acesta este, după fluor, cel mai reactiv dintre elemente. El se combină direct cu toate elementele, afară de oxigen, azot, carbon şi iridiu. Combinaţiile acestor elemente cu clorul se obţin însă pe cale indirectă.

1. *Reacţia clorului cu hidrogenul.* Clorul se combină cu hidrogenul dînd acid clorhidric:



$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2\ HCl$$

Reacţia aceasta este folosită industrial pentru producerea de acid clorhidric. Se lucrează de obicei cu o flacără de hidrogen în clor, într-o aparatură de cuarţ.

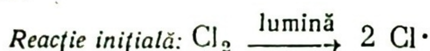
EXPERIENŢĂ. Aprindem o flacără de hidrogen în aer, la capătul unui tub de sticlă îngustat, legat printr-un tub de cauciuc de o sursă de hidrogen (cilindru de oţel sau aparat Kipp). Introducem flacăra de hidrogen într-un cilindru sau un balon de sticlă conţinînd clor. Hidrogenul continuă să ardă producînd acid clorhidric. Acidul clorhidric se recunoaşte prin faptul că fumegă la aer, înroşeşte hîrtia albastră de turnesol şi, dizolvat în puţină apă dă cu o soluţie de azotat de argint un precipitat de clorură de argint.

Dacă nu dispunem de un cilindru de oţel cu clor, pentru a umple cilindrii sau baloanele de sticlă necesare experienţelor de felul celor de mai sus, preparăm clorul necesar chiar în vasele experienţei. Pentru aceasta introducem în aceste vase cîteva grame de clorat de potasiu sau permanganat de potasiu şi turnăm apoi cîţiva mililitri de acid clorhidric (soluţie apoasă concentrată) peste aceşti agenţi oxidanţi. Clorul degajat, care poate fi recunoscut prin culoarea sa, umple vasul (acoperit slab cu o sticlă de ceas), deslocuind aerul.

În cursul unor asemenea experienţe trebuie să evităm cu grijă inspirarea clorului. Clorul este o otravă puternică, ce vatămă căile respiratorii.

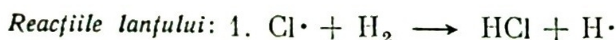
Un amestec de hidrogen şi clor nu reacţionează la temperatura ambiantă, la întuneric. Dacă se apropie o flacără sau se luminează amestecul (la soare sau cu un bec electric puternic), are loc reacţia cu explozie.

Reacţii înlănţuite. Efectul luminii asupra reacţiei clorului cu hidrogenul se explică astfel. Ca în orice reacţie fotochimică, lumina produce un efect chimic numai dacă este absorbită de una din substanţele care reacţionează. În cazul de faţă lumina este absorbită de clor. Cînd o moleculă de clor absoarbe lumină de o anumită energie, ea se desface în doi atomi liberi de clor:



Reacţie iniţială: $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} 2\ Cl\cdot$

Atomii liberi formaţi dau naştere unui *lanţ de reacţii:*



Reacţiile lanţului: 1. $Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$



2. $H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$

În fiecare din reacţiile lanţului se formează o moleculă de HCl şi un nou atom liber, H sau Cl, care porneşte o nouă reacţie. Astfel reacţiile lanţului se repetă de un mare număr de ori. Atomii liberi avînd un conţinut de energie mare, lanţul de reacţii decurge cu viteză foarte mare. O singură reacţie ini-

ţială provoacă un mare număr de reacţii ale lanţului şi dă deci naştere unui mare număr de molecule de HCl.

Lanţul de reacţii este întrerupt prin reacţii în care dispar atomii liberi:

Reacţii de întrerupere: $2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$ sau



$$H\cdot + Cl\cdot \longrightarrow HCl$$

Cu cît reacţiile de întrerupere sînt mai rare, lanţul de reacţii este mai lung, adică sînt necesare mai puţine reacţii iniţiale pentru a produce o anumită cantitate de HCl. În general, atomii liberi nu se recombină cînd se ciocnesc cîte doi, în cursul mişcărilor lor termice; ei posedă destulă energie pentru a se despărţi din nou. Atomii liberi se recombină numai atunci cînd se ciocnesc simultan doi atomi liberi şi o moleculă inertă (de ex. o moleculă de HCl) care preia o parte din energia lor. Atomii liberi se mai recombină cînd se ciocnesc cîte doi pe suprafaţa peretelui vasului, care de asemenea preia excesul de energie (se încălzeşte). Cum probabilitatea unor asemenea ciocniri este mică, reacţiile de întrerupere se produc rar.

Combinarea clorului cu hidrogenul este una dintre cele mai simple reacţii înlănţuite. Combinarea oxigenului cu hidrogenul decurge de asemenea prin reacţii înlănţuite şi la fel arderea substanţelor organice, cum sînt hidrurile carbonului (hidrocarburile), de ex. metanul sau benzina. În aceste reacţii intervin, pe lîngă atomi liberi, şi molecule care au pierdut un atom şi care au deci, la unul din atomii lor, un electron nelegat (neîmperechiat cu electronul unui alt atom, într-o covalenţă), un aşa-numit electron impar (fiindcă atomul respectiv posedă numai şapte electroni, ca atomul de clor, şi nu un octet complet). Moleculele cu un electron impar se numesc *radicali liberi* şi se comportă la fel ca atomii liberi.

Un amestec de H_2 şi O_2, de H_2 şi Cl_2, sau de o hidrocarbură gazoasă şi O_2 poate fi conservat timp indefinit la rece şi întuneric. El *se aprinde* însă imediat reacţionînd foarte repede, exploziv, cînd vine în contact cu o flacără. De fapt aprinderea prin flacără nu este altceva decît introducere de atomi sau radicali liberi, care iniţiază lanţuri de reacţii, căci orice flacără conţine atomi şi radicali liberi. Aprinderea prin scînteie electrică (de ex. în motorul cu explozie) se datoreşte producerii de radicali liberi prin ruperea termică a moleculelor, datorită temperaturii înalte a scînteii electrice.

2. *Reacţia iodului cu hidrogenul.* La temperaturi joase iodul se combină cu hidrogenul formînd acid iodhidric:



$$I_2 + H_2 \longrightarrow 2\ HI$$

La temperatură înaltă acidul iodhidric se descompune în elemente:



$$2\ HI \longrightarrow I_2 + H_2$$

Echilibre chimice. Se observă că reacţia de combinare a iodului cu hidrogenul este reversibilă ca şi reacţia dintre mercur şi oxigen (v.p. 101).

La o temperatură intermediară, ambele reacţii pot decurge în acelaşi timp: molecule de iod se combină cu hidrogen spre a forma acid iodhidric şi moleculele de acid iodhidric se descompun în elemente. Dacă se porneşte de la iod şi hidrogen, cele două elemente încep să se combine şi se formează acid iodhidric. Pe măsură ce acesta apare în cantitate mai mare, el începe să se descompună în elemente. După un anumit timp, numărul de molecule de acid iodhidric ce se formează în unitatea de timp devine egal cu numărul de molecule ce se descompun din nou în elemente. Din acest moment compoziţia amestecului nu se mai schimbă, deşi în fiecare moment se formează noi molecule de acid iodhidric, în timp ce altele se desfac. Se spune că s-a ajuns la un *echilibru chimic*. Formularea corectă a acestei reacţii este:



$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$$

Un amestec de 1 mol hidrogen şi 1 mol vapori de iod, la 356°, se combină pînă ce amestecul conţine 80% acid iodhidric, 10% hidrogen şi 10% vapori de iod (în volume). Dacă se încălzeşte acid iodhidric pur la 356°, acesta se descompune în parte, pînă ce amestecul conţine de asemenea 80% HI, 10% H_2 şi 10% I_2. Dacă în acest amestec, avînd compoziţia de echilibru, introducem una din componente, de exemplu hidrogen, în exces, are loc formarea unor noi cantităţi de acid iodhidric. *În general, prin adăugarea sau prin îndepărtarea uneia din substanţele care reacţionează (reactant) cantităţile substanţelor ce participă la echilibru se modifică (se deplasează echilibrul). Un alt mijloc de a deplasa un echilibru chimic este schimbarea temperaturii (sau, în cazul substanţelor gazoase, şi a presiunii).*

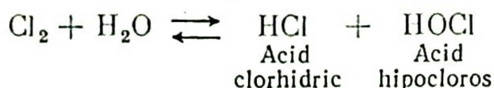
Există numeroase amestecuri a căror compoziţie nu se schimbă în timp, de exemplu un amestec de hidrogen, oxigen şi vapori de apă la temperatura camerei. Pentru a stabili dacă avem sau nu de a face cu un amestec de echilibru se variază factorii de care depinde acesta, de exemplu presiunea sau temperatura, şi se urmăreşte dacă variază compoziţia. În cazul amestecului hidrogen-oxigen-apă, modificarea temperaturii cu cîteva grade sau introducerea unei cantităţi de hidrogen nu atrage după sine descompunerea sau formarea de molecule de apă. În schimb prin aprinderea amestecului cu o scînteie electrică sau o flacără se formează apă. Acest amestec nu este deci un amestec de echilibru.

3. *Combinarea clorului cu alte elemente.* Unele nemetale cum sînt fosforul, arsenul, antimoniul şi siliciul se aprind şi ard cu degajare de căldură şi lumină, într-o atmosferă de clor. De asemenea majoritatea metalelor se combină cu clorul.

EXPERIENŢE. *a.* Într-un tub de sticlă greu fuzibilă se încălzeşte, cu o flacără, o bucată mică de sodiu într-un curent de clor. După cîtva timp sodiul se combină cu clorul, producînd o lumină galbenă orbitoare. Se formează NaCl.

b. Un fir de magneziu, aprins în aer, continuă să ardă cînd este introdus într-un vas de sticlă umplut cu clor, dînd $MgCl_2$.

4. *Reacţia clorului cu apa.* Clorul se dizolvă în apă rece formînd o soluţie galbenă. Majoritatea clorului este dizolvat fizic în apă. O parte din clor se combină însă cu apa, într-o reacţie reversibilă în care se formează *acid clorhidric* şi *acid hipocloros:*



$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl} + \underset{\text{Acid hipocloros}}{HOCl}$$

Se stabileşte deci un echilibru chimic care este deplasat spre stînga.

Datorită prezenţei acidului hipocloros, care este un agent oxidant puternic, soluţia de clor în apă este mult folosită ca decolorant în industria fibrelor textile şi a hîrtiei. Moleculele substanţelor organice colorate sînt distruse prin oxidare.

EXPERIENŢE. Dacă se introduce un trandafir roşu în clor gazos, se decolorează mai întîi clorofila verde mai sensibilă, apoi şi colorantul roşu al petalelor. De asemenea se decolorează cei mai mulţi coloranţi, de ex. indigoul şi turnesolul în soluţie apoasă.

Scrisul cu cerneală este decolorat de apa de clor, nu însă cel de tipar, fiindcă cerneala de tipar conţine carbon elementar care nu se combină cu clorul. Clorul uscat nu decolorează; o pînză de bumbac colorată, uscată, nu se decolorează într-un cilindru de sticlă umplut cu clor, pe fundul căruia s-a introdus puţin acid sulfuric pentru uscarea gazului, dar pînza udă se decolorează.

Clorul se combină cu multe substanţe organice şi de aceea este utilizat, în mari cantităţi, în industria organică.

COMBINAŢIILE HALOGENILOR CU HIDROGENUL (HIDRACIZII)

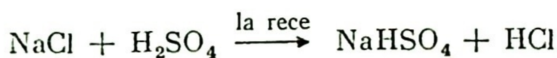
Reacţii de obţinere. 1. *Sinteza din elemente.* Halogenii se combină direct cu hidrogenul şi anume fluorul extrem de uşor, iodul foarte greu. În aceste reacţii se produc *hidracizii*, anume: *acidul fluorhidric*, HF, *acidul clorhidric*, HCl, *acidul bromhidric*, HBr şi *acidul iodhidric*, HI. Combinarea hidrogenului cu clorul, descrisă mai sus (p. 130), serveşte şi industrial la fabricarea acidului clorhidric.

2. *Metoda deslocuirii.* Hidracizii pot fi obţinuţi din sărurile lor (din halogenuri) prin tratare cu acizi tari, nevolatili. Din fluorură de calciu şi acid sulfuric se obţine acid fluorhidric:

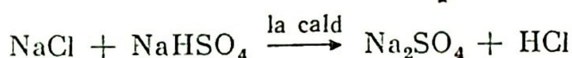


$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ HF$$

În mod similar se obţine şi acidul clorhidric din clorură de sodiu şi acid sulfuric. La rece reacţionează numai unul din atomii de hidrogen ai acidului sulfuric şi se obţine, pe lîngă acid clorhidric, sulfat acid de sodiu; la cald reacţionează şi al doilea atom de hidrogen obţinîndu-se sulfat de sodiu:

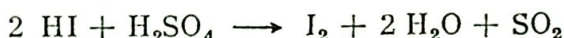


$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{la rece}} NaHSO_4 + HCl$$



$$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{\text{la cald}} Na_2SO_4 + HCl$$

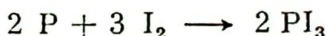
Metoda deslocuirii nu poate fi aplicată la prepararea acizilor bromhidric şi iodhidric, fiindcă aceşti acizi reduc acidul sulfuric la bioxid de sulf şi apă, transformîndu-se în halogeni liberi, de ex:



$$2\ HI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 2\ H_2O + SO_2$$

Deducem de aici că acidul sulfuric este un agent oxidant (faţă de HI şi HBr, nu însă faţă de HCl şi HF). Acizii bromhidric şi iodhidric, în special ultimul, sînt agenţi reducători.

3. *Metoda hidrolizei.* Fosforul se combină uşor cu bromul şi cu iodul dînd o tribromură, respectiv o triiodură. Acestea se descompun cu apa (suferă hidroliză, v.p. 112), dînd acid fosforos şi acizii bromhidric sau iodhidric:



$$2\ P + 3\ I_2 \longrightarrow 2\ PI_3$$



$$PI_3 + 3\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\ HI$$

Pentru prepararea acidului iodhidric nu este necesar să se izoleze triiodura de fosfor. Se amestecă fosfor roşu cu iod, în proporţia cuvenită, şi apoi se adaugă apă.

Proprietăţi. Hidracizii sînt gaze la temperatura obişnuită. În moleculele hidracizilor, atomul de hidrogen este legat de atomul de halogen printr-o covalenţă.

Hidracizii sînt foarte uşor solubili în apă. Un volum de apă dizolvă, la temperatura camerei, circa 450 volume HCl, iar la 0° circa 500 volume.

EXPERIENŢĂ. Se umple un vas cu HCl gazos, se astupă cu un dop străbătut de un tub de sticlă îngustat la unul din capete şi se introduce în apă. Primele picături de apă, ce pătrund în sticlă, dizolvă tot acidul clorhidric, producîndu-se vid. Sticla se umple apoi, în întregime, cu apă (fig. 44).

Pentru a produce atmosfera necesară de HCl, se toarnă în vasul din fig. 45 soluţie concentrată de HCl şi se picură acid sulfuric concentrat. Acesta deplasează acidul clorhidric din soluţie. Acidul clorhidric degajat se trece printr-un vas spălător cu acid sulfuric concentrat pentru a-l usca.

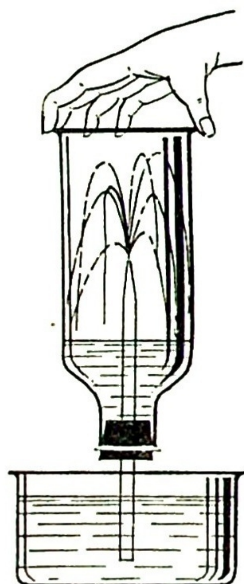


Fig. 44. Aparat pentru demonstrarea solubilităţii gazelor în apă.

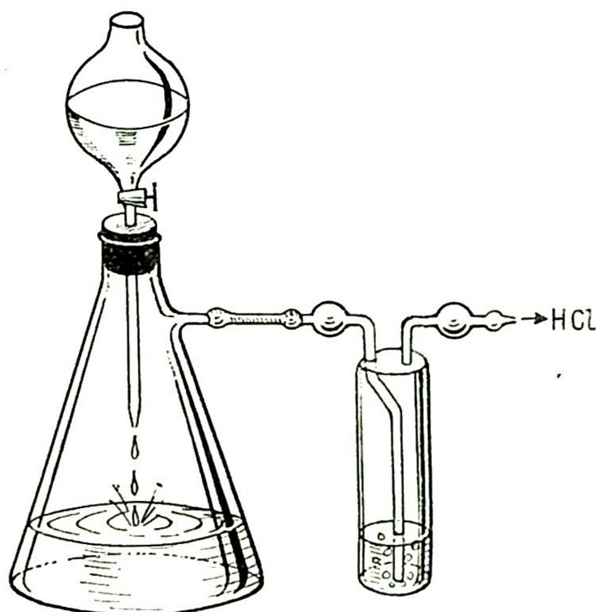


Fig. 45. Aparat de laborator pentru producerea acidului clorhidric gazos.

Din cauza marei lor solubilităţi în apă, hidracizii fumegă la aer. Ei formează cu vaporii de apă din atmosferă soluţii, care fiind mai puţin volatile decît apa se separă sub formă de mici picături lichide (ceaţă). Soluţia concentrată de acid clorhidric în apă conţine 37% HCl (în greutate).

Densitatea soluțiilor hidracizilor în apă este mai mare decît unitatea și variază firește cu concentrația (și cu temperatura). Soluțiile apoase de HCl au, la 15°, următoarele densități:

conc. % în greutate:	12,2	24,8	31,5	37,2
d :	1,060	1,124	1,16	1,19

Cunoscîndu-se densitatea se poate deci determina concentrația aproximativă a soluției acidului clorhidric (și la fel a altor substanțe). Există tabele care redau densitățile soluțiilor în funcție de concentrație (la diferite temperaturi).

Despre reacția care are loc la dizolvarea hidracizilor în apă vom vorbi mai tîrziu. Soluțiile de hidracizi conțin ionii F^-, Cl^-, Br^- sau I^- și ioni de hidrogen. Soluția de acid clorhidric în apă, numită de multe ori numai „acid clorhidric" are numeroase utilizări în laborator și în industrie.

Spre deosebire de ceilalți hidracizi, acidul fluorhidric se combină cu bioxidul de siliciu, formînd tetrafluorura de siliciu:



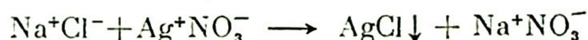
$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow 2\ H_2O + SiF_4$$

Sticla, fiind un silicat, este de asemenea atacată de acidul fluorhidric. De aceea soluția de acid fluorhidric în apă se conservă în butelii de polietenă,

EXPERIENȚĂ. Într-un vas de plumb, acoperit cu o bucată de sticlă, se descompune fluorură de calciu sau hidrofluorură de amoniu, cu acid sulfuric conc. După cîtva timp, sticla devine mată. Sticla acoperită cu un strat de parafină în care se zgîrie cîteva litere, este atacată numai în locurile zgîriate. Acidul fluorhidric atacă sticla și în soluție apoasă, lăsînd-o însă lucioasă. Cerneala de scris pe sticlă conține hidrofluorură de amoniu.

Acidul clorhidric este singurul acid anorganic care apare, în stare liberă, în organismul animal, anume în sucul stomacal al tuturor vertebratelor. Sucul stomacal al omului conține acid clorhidric, în concentrație de circa 0,3%, alături de alte substanțe. Acidul clorhidric din sucul stomacal activează unele substanțe care catalizează digestia (așa-numite *enzime*).

Ionii de halogenuri. Ionii Cl^-, Br^- și I^-, care apar în soluțiile clorurilor, bromurilor și iodurilor solubile în apă și în soluțiile hidracizilor, formează cu soluția de azotat de argint halogenuri de argint, AgCl, AgBr și AgI, insolubile în apă[1] și în acizii diluați:

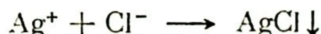


$$Na^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgCl\downarrow + Na^+NO_3^-$$



$$H^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgCl\downarrow + H^+NO_3^-$$

Reacțiile de acest fel se formulează mai simplu luînd în considerație numai ionii care efectiv reacționează:



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

Halogenurile de argint servesc pentru identificarea calitativă și determinarea cantitativă atît a ionilor de halogenuri, cît și a ionilor de argint. Reacția nu poate servi pentru identificarea ionilor de fluorură, pentru că fluorura de argint este solubilă.

[1] ceea ce se simbolizează cu o săgeată verticală plasată lîngă formulă.

Reacţiile cu ionii de argint sînt reacţii specifice ale ionilor de halogenuri. În general, halogenii legaţi covalent, ca de ex. clorul din tetraclorura de carbon, CCl_4, sau din cloroform, $CHCl_3$, nu dau precipitate cînd aceste substanţe sînt tratate cu soluţie de azotat de argint.

ACIZII OXIGENAŢI AI CLORULUI (OXIACIZII CLORULUI)

Nu există acizi oxigenaţi ai fluorului; dar se cunoaşte un oxid al acestui element, OF_2. Ceilalţi halogeni formează acizi oxigenaţi şi oxizi.

De la clor derivă patru oxiacizi:

$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Acidul hipocloros	Acidul cloros	Acidul cloric	Acidul percloric

Anionii corespunzînd acestor acizi sînt:

ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Ionul de hipoclorit	Ionul de clorit	Ionul de clorat	Ionul de perclorat

Ionii compuşi din mai mulţi atomi se numesc *ioni complecşi.* Ionii proveniţi din oxiacizi, prin pierderea unui proton, sînt deci *anioni complecşi.* Vom vedea mai tîrziu că există şi *cationi complecşi.*

Acidul hipocloros şi hipocloriţii. Am văzut mai sus (p. 132) că soluţia de clor în apă conţine *acid hipocloros,* în echilibru cu clor molecular. Acidul hipocloros nu poate fi izolat şi nu este cunoscut în stare pură.

Hipocloriţii se formează în reacţia dintre clor şi hidroxizii metalelor alcaline:



$$Cl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

De fapt reacţia se petrece numai între clor şi ionul hidroxil al bazei, aşa că poate fi formulată mai simplu astfel:

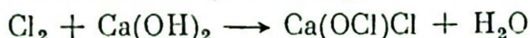


$$Cl_2 + 2\ HO^- \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Reacţia de mai sus trebuie efectuată la temperatură joasă. La temperatură mai ridicată, soluţia de hipoclorit se descompune, în modul indicat mai departe. Hipocloriţii metalelor alcaline nu pot fi izolaţi în stare pură, solidă.

Soluţia de hipoclorit este un oxidant foarte puternic. Proprietăţile dezinfectante şi decolorante ale acestei soluţii se datoresc puterii sale oxidante.

Se numeşte *clorură de var,* un material obţinut prin trecerea clorului peste hidroxid de calciu solid (var stins):



$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O$$

Formula de mai sus, care reprezintă aproximativ compoziţia clorurii de var, arată că acest material este o sare mixtă: clorură-hipoclorit de calciu. Soluţia apoasă a clorurii de var are o putere oxidantă similară cu a hipocloritului de sodiu.

Monoxidul de clor, Cl_2O, este un gaz galben care se degajă la încălzirea slabă a soluției de acid hipocloros:



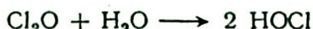
$$2\,HOCl \longrightarrow Cl_2O\uparrow + H_2O$$

În stare pură se formează monoxidul de clor la trecerea unui curent de clor peste oxid de mercur:



$$2\,Cl_2 + HgO \longrightarrow HgCl_2 + Cl_2O$$

Monoxidul de clor se condensează la 4°C. Introdus în apă, reacționează cu aceasta, dînd acid hipocloros:



$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\,HOCl$$

Un oxid care reacționează cu apa dînd un acid se numește *anhidrida* acelui acid. Monoxidul de clor este anhidrida acidului hipocloros.

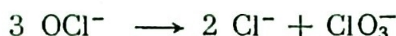
Acidul cloric, $HClO_3$, este un compus nestabil, cunoscut numai în soluție apoasă diluată. Este un agent oxidant, mai slab decît acidul hipocloros.

Cloratul de sodiu, $NaClO_3$ și *cloratul de potasiu*, $KClO_3$, se obțin prin încălzirea soluțiilor hipocloriților respectivi, la circa 70°:



$$3\,KOCl \longrightarrow 2\,KCl + KClO_3$$

sau:



$$3\,OCl^- \longrightarrow 2\,Cl^- + ClO_3^-$$

În această reacție, un ion de hipoclorit se oxidează, pe seama altor doi ioni care se reduc. O asemenea reacție se numește o *reacție de disproporționare*.

Cloratul de potasiu și cloratul de sodiu sînt săruri cristalizate, stabile la temperatura camerei, solubile în apă. Cloratul de sodiu este higroscopic (v.p. 111), de aceea în practică se utilizează de obicei cloratul de potasiu. Clorații nu au proprietăți oxidante în soluție apoasă; ionii de clorat sînt deci mai stabili decît ionii de hipoclorit. Clorații sînt însă oxidanți în soluție apoasă acidulată cu acid sulfuric (care pune în libertate acidul cloric, din clorați). În stare topită sau în stare solidă uscată, la încălzire, clorații sînt oxidanți puternici ($KClO_3$ se topește la 370°).

EXPERIENȚE. *a*. Se topește în eprubetă puțin $KClO_3$ și se aruncă în masa topită bucăți mici de cărbune, sulf sau fosfor. Acestea ard foarte energic:



$$2\,KClO_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,KCl + 3\,CO_2$$



$$2\,KClO_3 + 3\,S \longrightarrow 2\,KCl + 3\,SO_2$$



$$5\,KClO_3 + 6\,P \longrightarrow 5\,KCl + 3\,P_2O_5$$

b. Într-un mojar de porțelan se freacă *puțin* sulf cu clorat de potasiu. Se produce o explozie puternică (atenție!).

c. Un amestec de pulbere de aluminiu și clorat de potasiu, aprins cu o flacără, arde cu o lumină orbitoare. O cantitate mică din acest amestec, învelită într-o hîrtie subțire și lovită cu ciocanul, explodează puternic.

d. Peste un amestec de zahăr și clorat de potasiu, se lasă să cadă o picătură de acid sulfuric conc. Amestecul arde violent.

Toate aceste experiențe se vor efectua luîndu-se măsuri de protecție! Se vor folosi în fiecare experiență cantități mici de clorat de potasiu. Se va evita cu grijă impurificarea vaselor și substanțelor, cu substanțe străine, în special organice. Se vor purta ochelari de protecție și se va lucra în dosul unui ecran transparent de sticlă plexi.

Cloratul de potasiu serveşte la fabricarea artificiilor şi a chibriturilor. Vîrfurile chibriturilor sînt acoperite cu o pastă compusă din clorat de potasiu, sulfură de stibiu (uşor inflamabilă), praf de sticlă şi clei. Pe cutii se aplică o pastă conţinînd fosfor roşu şi sulfură de stibiu.

Acidul percloric, $HClO_4$, este cel mai stabil dintre oxiacizii clorului. Se obţine din perclorat de potasiu şi acid sulfuric:



$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HClO_4$$

Din amestecul de reacţie se poate izola acid percloric pur, prin distilare în vid. De obicei se utilizează o soluţie apoasă de 70% acid percloric. Încălzit, acidul percloric se descompune şi poate exploda, mai ales dacă sînt de faţă substanţe oxidabile (în special substanţe organice).

Percloratul de potasiu, $KClO_4$, se obţine, alături de clorură de potasiu, prin încălzirea blîndă a cloratului de potasiu topit (reacţie de disproporţionare, v. mai sus):



$$4\ KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\ KClO_4$$

La temperatură mai ridicată, percloratul de potasiu se descompune, la rîndul său, în clorură de potasiu şi oxigen (în special în prezenţă de catalizatori, v.p. 101).

Amestecul de perclorat de potasiu cu vaselină (un amestec de hidrocarburi obţinut din petrol) este un oxidant puternic.

EXERCIŢII

1. Cît clor (în kg şi m³ la 0° şi 1 atm) rezultă, ca produs secundar, la fabricarea unei tone de hidroxid de sodiu prin electroliza soluţiei de clorură de sodiu?

2. La fabricarea hidroxidului de sodiu prin procedeul electrolitic rezultă, ca produşi secundari, hidrogen şi clor. Hidrogenul obţinut este suficient pentru a transforma tot clorul în acid clorhidric?

3. Cît clor (în grame şi în litri, în condiţii normale) este necesar pentru a transforma 1 kg soluţie 30% de hidroxid de sodiu, în hipoclorit de sodiu?

4. Într-un cilindru de 10 litri se introduc prin comprimare 350 litri clor. Care este presiunea din interiorul cilindrului, la 20°?

5. Se ard 2,3 g sodiu metalic într-un cilindru conţinînd 1,5 l clor în condiţii normale. Ce cantitate de clorură de sodiu se formează?

6. Cîţi litri de clor în condiţii normale sînt necesari pentru a obţine 400 g brom din bromură de sodiu?

7. Ce cantitate de iod este necesară pentru a pune în libertate 1 kg de brom din bromură de sodiu?

CAPITOLUL XIII

ACIZI. BAZE. SĂRURI

Prezentare. *Acizii* sînt substanțe care (în stare pură sau în soluție apoasă) au gust acru[1], descompun piatra de var cu degajare de bioxid de carbon, reacționează cu unele metale cum este zincul degajînd hidrogen și schimbă din violet în roșu culoarea unui colorant izolat din plante (anume din unii licheni) și numit *turnesol.* Am întîlnit, în capitolele precedente, cîțiva acizi, de ex. *acidul clorhidric*, HCl, *acidul percloric*, $HClO_4$, și *acidul sulfuric*, H_2SO_4. Din experiența zilnică ne sînt cunoscuți unii acizi organici, ca de ex. *acidul acetic*, CH_3COOH, din oțet și acizii din fructele acre, de ex. *acidul citric* din lămîie.

Bazele au gust leșietic[2], produc în soluție o senzație grasă la pipăit și schimbă culoarea turnesolului din roșu în albastru. Printre baze se numără *hidroxizii metalelor alcaline*, cum sînt hidroxizii de litiu, LiOH, de sodiu, NaOH, de potasiu, KOH etc., *hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase*, de ex. hidroxidul de calciu (varul stins), $Ca(OH)_2$, hidroxizii altor metale și *amoniacul*, NH_3.

Acizii reacționează cu bazele, în anumite proporții definite. Cînd un acid reacționează cu o bază, dispar proprietățile sale caracteristice (gustul acru, proprietatea de a colora turnesolul în roșu). De asemenea dispar proprietățile bazei (gustul leșietic și proprietatea de a colora turnesolul în albastru). Din cauza pierderii acestor proprietăți se spune: acidul a fost *neutralizat* sau baza a fost *neutralizată.* La neutralizarea unui acid printr-o bază ia naștere o *sare.*

Combinațiile diferitelor elemente cu oxigenul, oxizii, sînt de două feluri. Unii, cum sînt SO_3 sau P_2O_5, dau acizi cînd se combină cu apa. Acești oxizi se numesc *anhidride de acizi.* Alți oxizi dau baze prin combinare cu apă. Printre aceștia se numără oxizii metalelor alcaline, ca oxidul de sodiu, Na_2O, care dă NaOH, oxizii metalelor alcalino-pămîntoase, ca oxidul de calciu, CaO, care dă $Ca(OH)_2$, și alții.

Dezvoltarea modernă a teoriei chimice a dus la definiții exacte ale acizilor și bazelor.

---

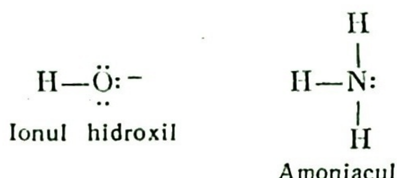
[1] Introduși în organism, cei mai mulți acizi, în special în concentrație mare, ard țesuturile și, în general, au o acțiune toxică. De aceea, aceste substanțe *nu trebuie gustate.*

[2] Nici bazele nu trebuie gustate deoarece au și ele acțiune corosivă.

Definiţia acizilor şi bazelor. Hidroxizii bazici sînt substanţe ionice. Ca exemple vom considera întîi următorii doi hidroxizi metalici, care pot fi formulaţi astfel:



Componenta comună acestor două substanţe, cea care le conferă lor proprietăţi asemănătoare, bazice, este *ionul hidroxil*, HO^-. Amoniacul este de asemenea bazic, cu toate că este electroneutru (molecula sa nu are o sarcină electrică). Ionul hidroxil şi amoniacul au însă, în comun, o proprietate caracteristică: ambii posedă electroni neparticipanţi (amoniacul o pereche, iar hidroxilul trei perechi de electroni neparticipanţi):

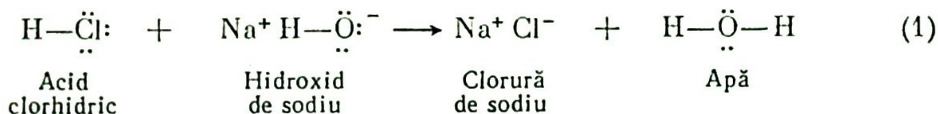


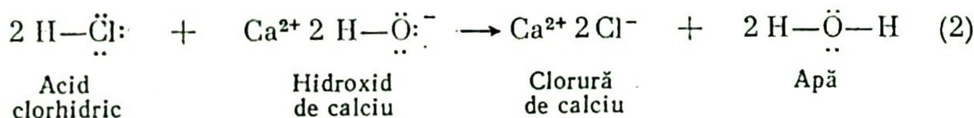
Pe de altă parte, ca trăsătură comună, toţi acizii posedă cel puţin un atom de hidrogen, pe care îl pot ceda unei baze, ca proton (ca ion sau nucleu de hidrogen). Deci:

Acizii *sînt substanţe capabile de a ceda un proton (sau mai mulţi protoni).*

Bazele *sînt substanţe capabile de a accepta un proton (sau mai mulţi protoni).*

Să considerăm întîi reacţia unui acid, acidul clorhidric, cu două baze, şi anume cu doi hidroxizi metalici:

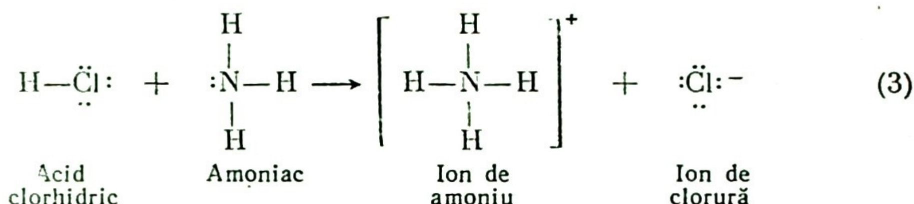




Trebuie să observăm, în primul rînd, că *protonul cedat de acid se leagă de o pereche de electroni neparticipanţi ai bazei.* În al doilea rînd, în aceste reacţii (şi la fel în toate reacţiile hidroxizilor metalici cu acizii) *se formează*

apă. La cele două reacţii de mai sus mai participă şi ioni metalici (Na^+ sau Ca^{2+}) şi se formează ioni de clor, Cl^-, astfel că iau naştere *săruri*, anume clorură de sodiu, NaCl şi clorură de calciu, $CaCl_2$.

La combinarea amoniacului cu acid clorhidric, acidul cedează de asemenea un proton bazei şi se formează o sare, *clorura de amoniu*:



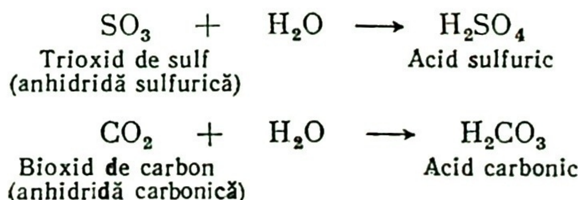
În toate reacţiile dintre un acid şi o bază, formulate mai sus, are loc *transferul unui proton de la acid la bază*. Acesta este procesul chimic esenţial care are loc în reacţia dintre un acid şi o bază. Protonii sînt însă legaţi covalent atît în acizi, cît şi în baze; ei nu apar liberi în reacţia dintre acizi şi baze (sau în soluţie).

Sărurile sînt compuse întotdeauna, după cum reiese din exemplele de mai sus, din ioni şi anume din cationi şi anioni, într-o asemenea proporţie încît numărul sarcinilor pozitive să fie egal cu numărul sarcinilor negative.

Hidracizi şi oxiacizi. Unii acizi au molecula formată numai din hidrogen şi un element electronegativ, de exemplu HCl, HI, H_2S. Aceştia se numesc *hidracizi*. Denumirea unui hidracid se formează de la numele elementului electronegativ la care se adaugă sufixul *hidric*. De exemplu, acidul H_2S se numeşte acid sulf*hidric*, iar HI acid iod*hidric*. Numele sărurilor acestor acizi se află adăugînd sufixul *ură* la numele elementului electronegativ. Astfel, sarea de potasiu a acidului iodhidric, KI, se numeşte iod*ură* de potasiu.

Alţi acizi, mai numeroşi, conţin în moleculă şi oxigen alături de hidrogen şi elementul electronegativ. Aceştia se numesc *oxiacizi*. Dacă elementul electronegativ din acid (atomul central) se află într-o valenţă superioară numele acidului se termină în *ic*, iar cel al sărurilor corespunzătoare în *at*. De exemplu, acidul $HClO_3$ se numeşte acid clor*ic*, iar sarea lui de sodiu, $NaClO_3$, clor*at* de sodiu. Atunci cînd atomul central se găseşte într-o valenţă inferioară numele acidului are sufixul *os*, iar cel al sării sufixul *it*. Astfel, acidul $HClO_2$ este numit acid clor*os*, iar sarea lui de sodiu, $NaClO_2$, clor*it* de sodiu.

În general, oxiacizii pot rezulta din reacţia anhidridelor cu apa:



$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Trioxid de sulf (anhidridă sulfurică) — Acid sulfuric

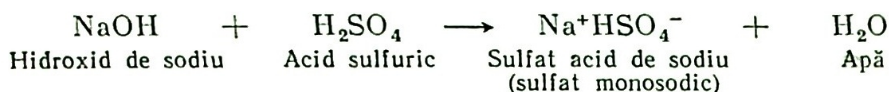
$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

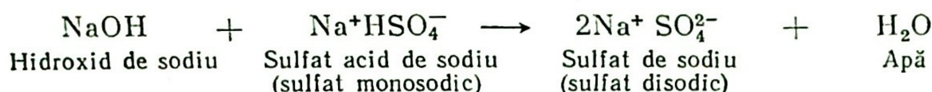
Bioxid de carbon (anhidridă carbonică) — Acid carbonic

Acizi mono- și polibazici. Baze mono- și poliacide. Unii acizi pot ceda bazelor un singur proton și de aceea se numesc acizi monobazici; alții pot ceda doi, trei sau patru protoni și se numesc acizi bi-, tri- sau tetrabazici:

HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	H_4SiO_4
Acid clorhidric (monobazic)	Acid sulfuric (bibazic)	Acid fosforic (tribazic)	Acid silicic (tetrabazic)

La acizii polibazici, protonii sînt cedați pe rînd. Intermediar se formează săruri care mai conțin hidrogen acid, numite *săruri acide:*





Acidul fosforic poate forma în mod similar, trei săruri: fosfat monosodic, NaH_2PO_4, fosfat disodic, Na_2HPO_4 și fosfat trisodic, Na_3PO_4.

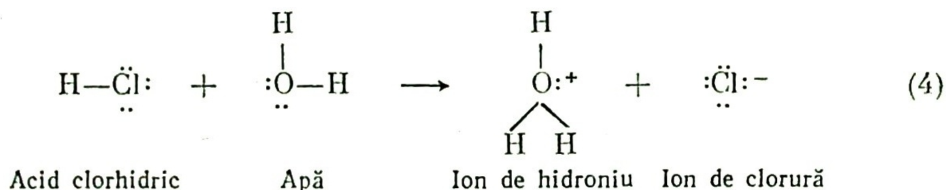
Există de asemenea baze care pot primi unul sau mai mulți protoni, numite baze monoacide, biacide etc.

Reacțiile acid-bază în soluție apoasă. Conform definiției de mai sus, un acid este o substanță capabilă de a ceda un proton. Din exemplele menționate mai rezultă că un acid nu poate ceda un proton decît unei baze; o bază acceptă un proton de la un acid.

Acizii lichizi pot reacționa direct cu bazele solide, fără dizolvant. De foarte multe ori însă reacțiile acid-bază se petrec în soluții. Dizolvantul cel mai frecvent este apa. Vom considera de aceea mai amănunțit reacțiile acid-bază în soluție apoasă.

Hidroxizii metalici sînt compuși din ioni, atît în stare solidă cît și în stare topită sau în soluție. De ex. hidroxidul de sodiu este compus din ioni Na^+ și HO^- atît în stare solidă cristalizată cît și în soluție apoasă.

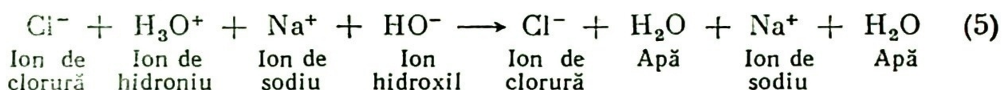
Acizii de tipul discutat mai sus, ca HCl sau H_2SO_4, sînt, în stare pură, substanțe neionizate covalente. Se produce ionizare abia la dizolvarea în apă și anume: la dizolvare are loc o reacție între acid și apă:



Acidul clorhidric cedează un proton unei molecule de apă: se formează un *ion de hidroniu* și un ion de clorură. În această reacție molecula de apă se comportă deci ca o bază.

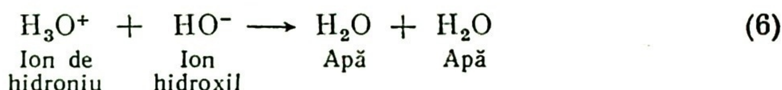
Reacția (4) se aseamănă mult cu reacția (3) dintre amoniac și acid clorhidric, formulată mai înainte. Ionul de hidroniu este un ion complex (adică un ion format din mai mulți atomi) analog ionului de amoniu. Ionul de hidroniu este însă mai puțin stabil decît ionul de amoniu, pentru că apa este o bază mai slabă decît amoniacul. Se pot însă izola, în anumite condiții, săruri de hidroniu cristalizate, de ex. percloratul de hidroniu, $H_3O^+ClO_4^-$, care seamănă mult cu percloratul de amoniu, $NH_4^+ClO_4^-$, dar este stabil numai la temperatură joasă.

Soluția de acid clorhidric în apă nu mai conține molecule HCl (decît într-o foarte mică măsură neglijabilă pentru considerațiile de față). Ecuația chimică (1) scrisă mai înainte este deci valabilă numai pentru reacția: acid clorhidric anhidru (acid fără apă) și hidroxid de sodiu. În soluție apoasă, formularea corectă va fi următoarea:



$$Cl^- + H_3O^+ + Na^+ + HO^- \longrightarrow Cl^- + H_2O + Na^+ + H_2O \qquad (5)$$

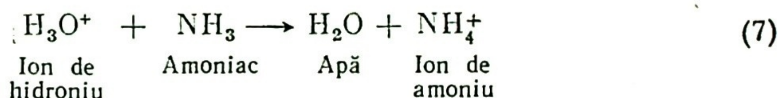
În reacția (5) ionii Cl^- și Na^+ apar atît în membrul drept cît și în membrul stîng al ecuației. Ei nu iau efectiv parte la reacție și deci pot fi omiși în ecuație. Singura reacție care are loc este:



$$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O \qquad (6)$$

Ionul hidroxil a fost definit mai sus ca o bază. În reacția (6) ionul de hidroniu cedează un proton unei baze. Conform definiției, *ionul de hidroniu este deci un acid.*

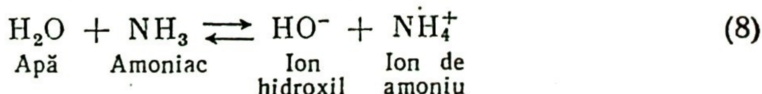
Alți acizi, cum sînt acidul sulfuric, acidul azotic, acidul fosforic și mulți alții reacționează cu apa la fel ca acidul clorhidric (în ecuația 4). Soluțiile acestor acizi conțin, prin urmare, ca singură componentă acidă, ionul de hidroniu. La neutralizarea acestor acizi cu hidroxid de sodiu, în soluție apoasă, singura reacție care are loc este reacția (6). Cînd se combină amoniacul, în soluție apoasă, cu un acid de felul celor menționați mai sus, reacția (principală) care are loc este următoarea:



$$H_3O^+ + NH_3 \longrightarrow H_2O + NH_4^+ \qquad (7)$$

Rezultă din această reacție că amoniacul este o *bază mai tare* decît apa; el leagă mai puternic protonul decît apa.

Amoniacul este un gaz foarte ușor solubil în apă. În soluția de amoniac în apă, o mare parte din moleculele NH_3 sînt dizolvate fizic; o mică parte reacționează cu apa. Reacția amoniacului cu apa este o reacție reversibilă:



$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows HO^- + NH_4^+ \qquad (8)$$

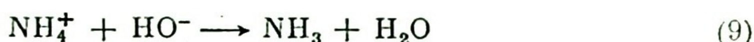
Soluția de amoniac în apă conține deci ioni hidroxil, dar în concentrație mică, sub 1%, depinzînd de concentrația amoniacului (și de temperatură). În reacția (8), apa se comportă ca un acid (căci cedează un proton). Am văzut mai înainte, de ex. în reacția (4), că apa poate reacționa și ca o bază. Constatăm astfel că unele substanțe se pot comporta în unele condiții ca acizi, iar în altele ca baze. Asemenea substanțe se numesc *amfotere*.

Dacă tratăm clorura de amoniu cu hidroxid de sodiu, în soluție apoasă, se formează amoniac și clorură de sodiu:



$$NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + Cl^- + Na^+ + H_2O$$

Putem simplifica această ecuație, scriind numai reactanții (ionii) care iau parte efectiv la reacție. Obținem astfel:

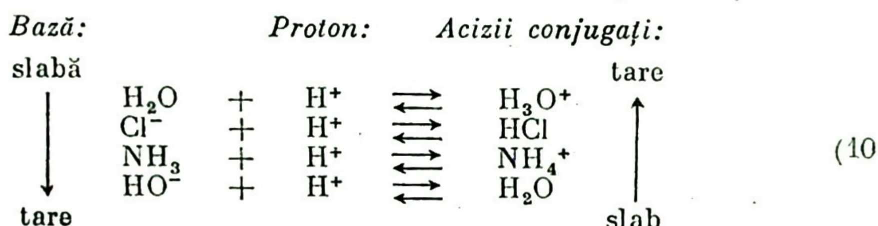


$$NH_4^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + H_2O \quad (9)$$

Deducem din această ecuație că ionul hidroxil este o bază mai tare decît amoniacul, căci el extrage (aproape în întregime) protonul din ionul de amoniu, formînd apă și amoniac.

O altă concluzie importantă, decurgînd din cea de mai sus, este următoarea: *oricărei baze îi corespunde un acid (acidul conjugat bazei)*, de ex.:

Bază: *Proton:* *Acizii conjugați:*

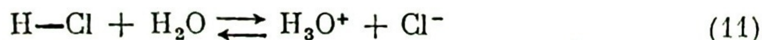


Bază (slabă ↓ tare)		Proton		Acizii conjugați (slab ↑ tare)
H_2O	+	H^+	$\rightleftarrows$	H_3O^+
Cl^-	+	H^+	$\rightleftarrows$	HCl
NH_3	+	H^+	$\rightleftarrows$	NH_4^+
HO^-	+	H^+	$\rightleftarrows$	H_2O

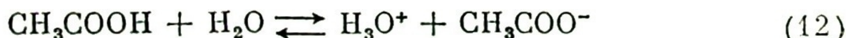
(10

Sarcina electrică a acizilor și bazelor nu este esențială. Există acizi neutri (HCl, H_2SO_4 și acizi cationici (H_3O^+, NH_4^+); există baze neutre (NH_3) și baze anionice (HO^-). Există și acizi anionici (de ex. ionul de sulfat acid, HSO_4^-; în acest caz baza conjugată este ionul de sulfat, SO_4^{2-}).

Acizi tari și acizi slabi. Baze tari și baze slabe. Reacțiile acizilor și bazelor neutre (neionice) cu apa sînt reacții reversibile (în paginile precedente aceste reacții au fost formulate ca reacții ireversibile, din motive de simplitate). Vom considera aici două exemple, reacțiile acizilor clorhidric și acetic cu apa:



$$H{-}Cl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^- \quad (11)$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^- \quad (12)$$

Deși formulate în mod analog, cele două reacții se deosebesc într-un punct important. Echilibrul (11) este complet deplasat spre dreapta; echilibrul (12) este mult deplasat spre stînga. Soluțiile de acid clorhidric conțin ioni de hidroniu în concentrație mare, cele de acid acetic conțin ioni de hidroniu în concentrație mică.

Există mai multe metode pentru a măsura concentraţia ionilor în general şi a ionilor de hidroniu (numiţi uneori, după o concepţie mai veche „ioni de hidrogen") în special, într-o soluţie Una din aceste metode se bazează pe măsurarea capacităţii soluţiei de a conduce curentul electric (conductibilitatea electrică a soluţiei).

Se numeşte *ionizare*, proprietatea unei substanţe de a forma ioni în soluţie. Acidul clorhidric ionizează (practic) în întregime în soluţie. Chiar în soluţie mai concentrată, ionizarea trece de 95%. În soluţii mai diluate (de exemplu, o soluţie de 0,001 moli/l) ionizarea acidului clorhidric trece de 99%. (În general, diluarea unei soluţii favorizează ionizarea.) La fel se comportă şi alţi acizi minerali, ca acizii percloric, iodhidric, bromhidric, sulfuric şi azotic. Acizii de acest fel se numesc *acizi tari*.

Acidul acetic (şi la fel alţi acizi organici), în concentraţie de 0,1 moli/l, este ionizat numai în proporţie de 1,35% din totalul moleculelor prezente; în concentraţie de 0,001 moli/l este ionizat în proporţie de 12%, iar în concentraţie de 0,0001 moli/l este ionizat în proporţie de 33% (la 18°C). Acidul acetic este un *acid slab*. După cum se vede, la acizii slabi *ionizarea este cu atît mai avansată cu cît concentraţia este mai mică*. Totuşi, la acizii slabi, chiar la concentraţie foarte mică, ionizarea nu este completă. Se cunosc şi acizi mai slabi decît acidul acetic (de ex. hidrogenul sulfurat, H_2S) precum şi acizi de tărie intermediară între acizii slabi şi acizii tari.

Putem defini acizii tari ca acizii care cedează uşor protonul lor; în acizii tari protonul este deci slab legat. În acizii slabi protonul este legat mai tare şi de aceea el se desparte mai greu de anionul respectiv.

O situaţie analogă întîlnim şi la baze, care se împart de asemenea în *baze tari*, cum sînt hidroxizii metalelor alcaline (KOH, NaOH), baze de tărie mijlocie (LiOH, $Ca(OH)_2$ şi *baze slabe* (NH_3). Bazele tari sînt ionizate în întregime în ioni hidroxil şi cation, în timp ce bazele slabe (de ex. NH_3) nu reacţionează decît în mică măsură cu protonul cedat de apă şi din cauza aceasta soluţia lor conţine ionul hidroxil numai în concentraţie mică.

Acizii tari deplasează acizii slabi (pun în libertate acizii slabi) *din sărurice lor*. Dacă, de ex., se tratează acetat de sodiu cu acid clorhidric sau sulfuric, în soluţie apoasă, soluţia va conţine numai acid acetic şi clorură sau sulfat de sodiu:



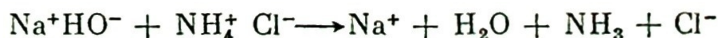
$$CH_3COO^-Na^+ + HCl \longrightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

De fapt, cum acidul clorhidric este complet ionizat în soluţie apoasă, iar acidul acetic este numai foarte puţin ionizat, este mai corect să se formuleze reacţia de mai sus astfel:



$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

În mod similar, *bazele tari deplasează bazele slabe din sărurile lor*, de ex.:



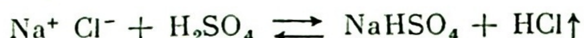
$$Na^+HO^- + NH_4^+ Cl^- \longrightarrow Na^+ + H_2O + NH_3 + Cl^-$$

sau:



$$HO^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$$

Cînd cei doi acizi sînt aproape de aceeaşi tărie, se stabileşte un echilibru chimic şi reacţia nu înaintează pînă la transformarea completă a substanţelor. Un exemplu este reacţia dintre clorura de sodiu şi acidul sulfuric, care decurge incomplet:



$$Na^{+}\ Cl^{-} + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

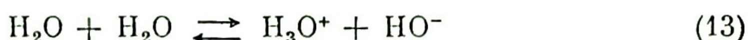
Cum însă acidul clorhidric care se formează este un gaz (reacţia se efectuează cu acid sulfuric concentrat în absenţa apei), el părăseşte amestecul de reacţie. Prin aceasta se strică echilibrul. Pentru restabilirea echilibrului, o nouă porţie de clorură de sodiu reacţionează cu acid sulfuric, dînd iarăşi acid clorhidric care de asemenea părăseşte sistemul. Pînă la urmă reacţia decurge în întregime de la stînga la dreapta.

Încălzind clorură de sodiu cu acid fosforic se degajă în mod similar acid clorhidric, deşi acidul fosforic este un acid mai slab decît acidul sulfuric sau acidul clorhidric. Cauza este deplasarea echilibrului prin îndepărtarea acidului clorhidric mai volatil.

Am văzut mai sus, în cazul ionizării acidului acetic, că luînd mai multă apă, adică diluînd soluţia sau micşorînd concentraţia acidului, se măreşte ionizarea acidului. Punctul la care se stabileşte un echilibru chimic depinde deci de concentraţiile reactanţilor.

Sărurile se deosebesc de acizi şi de bazele ca amoniacul prin aceea că sînt (în marea lor majoritate) complet ionizate în soluţie. Chiar sărurile acizilor slabi cu baze tari (ca $CH_3COO^{-}Na^{+}$) sau ale bazelor slabe cu acizi tari (ca $NH_4^{+}Cl^{-}$) sînt complet ionizate în soluţie.

Ionizarea apei. Am văzut mai sus că apa se comportă faţă de unele substanţe ca o bază (un acceptor de protoni), faţă de altele ca un acid (donor de protoni). Se poate deci prevedea că, în apa pură, va avea loc o reacţie de transfer de protoni între două molecule de apă, ducînd la un echilibru:



$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^{+} + HO^{-} \qquad (13)$$

Această reacţie are într-adevăr loc, însă numai în proporţie foarte mică. Echilibrul este mult deplasat spre stînga. Prin măsurarea conductibilităţii electrice a apei foarte pure şi prin alte metode s-a stabilit că, în apa foarte pură, concentraţia ionilor de hidroniu, la temperatura camerei (22°), este foarte mică, anume: 10^{-7} moli de ioni de hidroniu la un litru de apă. Din ecuaţia (13) se mai vede că, la un mol ioni de hidroniu se formează un mol ioni hidroxil. Concentraţia ionilor hidroxil, în apa pură, este deci tot 10^{-7} moli/l. Concentraţiile acestea, deşi extrem de mici, sînt importante după cum vom vedea.

Legile echilibrelor chimice arată că *într-o soluţie produsul între concentraţia ionilor de hidroniu şi a ionilor hidroxil este o constantă* (prin paranteze pătrate se indică concentraţiile substanţelor exprimate în moli la litru):

$$K = [H_3O^{+}]\,[HO^{-}] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

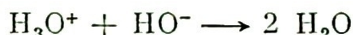
Constanta K se numește *produsul ionic al apei.*

O soluție apoasă este acidă atunci cînd concentrația ionilor de hidroniu, $[H_3O^+]$, este mai mare de 10^{-7}. În această soluție concentrația ionilor hidroxil, $[HO^-]$, scade astfel încît produsul ionic al apei, K, să rămînă constant, 10^{-14}. În mod similar, într-o soluție bazică, în care concentrația ionilor HO^- este mărită, concentrația ionilor H_3O^+ este micșorată în proporție corespunzătoare.

Într-o soluție neutră concentrația ionilor de hidroniu $[H_3O^+]$ *este egală cu a ionilor hidroxil* $[HO^-]$, *fiecare din ele fiind* 10^{-7} *moli/l.*

Se cunosc diferite metode pentru măsurarea concentrației ionilor de hidroniu dintr-o soluție apoasă. Cunoașterea concentrației ionilor de hidroniu prezintă mare importanță pentru diferite lucrări chimice și biologice.

Hidroliza sărurilor. La neutralizarea unui acid tare (de ex. HCl), a cărui soluție apoasă diluată conține ioni de hidroniu, H_3O^+, în concentrație mare, *cu o cantitate echivalentă* dintr-o bază tare (de ex. NaOH), a cărei soluție apoasă diluată conține, în concentrație mare, ioni hidroxil, HO^-, singura reacție care are loc este:

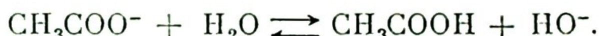


$$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2\ H_2O$$

Prin cantități echivalente de acid și de bază se înțeleg cantități care conțin un număr egal de ioni H_3O^+ și respectiv HO^-.

După neutralizare, în soluție rămîn ioni H_3O^+ și HO^- numai în concentrațiile care corespund *punctului neutru al apei*, adică fiecare din acești ioni se găsește în concentrație de 10^{-7} moli/l.

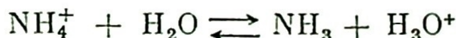
Soluția sării unui acid slab cu o bază tare conține anionul acidului slab. Acesta, potrivit celor spuse la pagina 144, este o bază tare. Se produce deci o reacție a anionului cu apa. Vom considera o soluție de acetat de sodiu în apă, care conține ionul acetat:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HO^-.$$

Soluția conține o cantitate mică de ioni hidroxil și este deci slab bazică.

În general: *soluțiile sărurilor acizilor slabi cu baze tari sînt slab bazice.* Invers: *soluțiile sărurilor acizilor tari cu baze slabe sînt slab acide.* Ca exemplu menționăm soluția clorurii de amoniu, în care are loc reacția parțială (echilibrul este deplasat spre stînga):



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

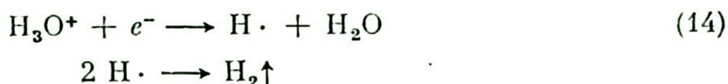
În soluția sării unui acid slab cu o bază slabă, atît anionul cît și cationul suferă hidroliză, în modul indicat mai sus. Ionii H_3O^+ și HO^-, care iau naștere în aceste reacții, se combină între ei dînd în cea mai mare parte H_2O.

De aceea: *soluția sării unui acid slab cu o bază slabă este aproape neutră*, dar ea conține acid și bază libere, în cantități echivalente.

Electroliza soluțiilor apoase diluate. Sărurile, acizii și bazele, în soluție apoasă, suferă electroliză sub influența curentului electric, sînt *electroliți*. În orice electroliză, se produc două tipuri de procese distincte: transportul electricității de la un electrod la altul prin ionii din soluție și reacțiile ionilor la electrozi.

Apa conține ioni de hidroniu, H_3O^+ și ioni hidroxil, HO^-. În cursul electrolizei ionii H_3O^+ călătoresc spre catod, iar ionii HO^- spre anod. La electrozi se produc următoarele reacții:

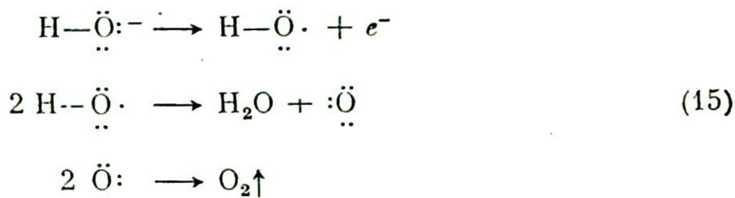
La catod cationul primește un electron și are loc reacția:



$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H\cdot + H_2O \qquad (14)$$

$$2\,H\cdot \longrightarrow H_2\uparrow$$

La anod anionul cedează un electron și are loc reacția:



$$H—\ddot{\underset{..}{O}}:^- \longrightarrow H—\ddot{\underset{..}{O}}\cdot + e^-$$

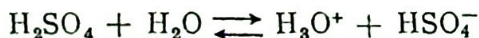
$$2\,H—\ddot{\underset{..}{O}}\cdot \longrightarrow H_2O + :\ddot{\underset{..}{O}} \qquad (15)$$

$$2\,\ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow O_2\uparrow$$

La catod se degajă deci H_2, iar la anod O_2, în proporție de 2 moli la 1 mol.

În apa pură, concentrațiile de ioni H_3O^+ și HO^- sînt foarte mici (v. mai sus) și de aceea conductibilitatea electrică este extrem de redusă; electroliza apei pure nu duce, în timp util, la cantități apreciabile de hidrogen și oxigen. De aceea, pentru a obține hidrogen și oxigen prin electroliza apei, i se adaugă acesteia cantități mici de acid sulfuric sau de hidroxid de sodiu. Aceste soluții diluate conduc bine curentul electric deoarece conțin concentrații relativ mari de ioni.

Soluția diluată de acid sulfuric conține, în majoritate, ionii H_3O^+ și HSO_4^-, rezultați din reacția:



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$$

Acești ioni asigură transportul curentului. La catod se petrece reacția (14) și se degajă hidrogen. La anod nu se descarcă ionii HSO_4^-, care au transportat curentul, ci ionii HO^- rezultați din ionizarea apei conform ecuației (13) și deci se petrece reacția (15), din care rezultă oxigen, O_2. Pe măsură ce ionii HO^-, din jurul anodului, se consumă, se formează alți ioni HO^- prin ionizarea apei conform ecuației (13). Reacția (13) fiind reversibilă, cînd se îndepărtează unul din reactanții din membrul drept al ecuației, echilibrul se restabilește prin deplasare de la stînga la dreapta. O dată

cu ionii HO^- nou formați iau naștere în cantitate echivalentă, și ioni H_3O^+. Aceștia din urmă migrează spre catod unde se descarcă conform ecuației (14).

Faptul că la anod se descarcă ionii HO^- ai apei, și nu ionii HSO_4^-, se explică astfel: fiecare ion se descarcă la electrod (se depune) la un anumit *potențial de depunere*. Acesta este potențialul electric minim care trebuie să se aplice electrodului ca să se producă o descărcare a ionilor din jurul său. Dacă soluția conține mai mulți ioni cu sarcini de același semn (cationi în jurul catodului sau anioni în jurul anodului) se depun întîi ionii cu potențialul cel mai scăzut. Ionii HO^- necesită un potențial mai scăzut decît ionii HSO_4^- și de aceea ei sînt singurii care se descarcă. Ionii HSO_4^- rămîn în soluție asigurînd, în continuare, transportul electricității. Concentrația acidului sulfuric din soluție rămîne constantă.

Un fenomen similar se produce la electroliza unei soluții diluate de hidroxid de sodiu. Aceasta conține ioni HO^- în concentrație mare și ioni Na^+. Ionii HO^- se descarcă la anod conform ecuației (15), dînd oxigen molecular. Ionii Na^+ ajunși la catod nu își pierd sarcina; în locul lor se descarcă ionii H_3O^+ ai apei, care necesită un potențial de depunere mai scăzut. O dată cu dispariția ionilor H_3O^+ iau naștere ioni HO^- în cantitate echivalentă cu ionii Na^+ din jurul catodului. Concentrația hidroxidului de sodiu din soluție rămîne astfel constantă.

La electroliza unei soluții de clorură de sodiu, Na^+Cl^-, se petrece la catod aceeași reacție ca la electroliza hidroxidului de sodiu. Dacă soluția este concentrată la anod se formează clor gazos, deoarece se descarcă ionii Cl^-. Simultan se descarcă în proporție mică, și ioni HO^-, conform ecuației (15), căci ionii Cl^- au un potențial de depunere numai puțin mai mic decît ionii HO^-. Se degajă deci, alături de clor, și puțin oxigen. Cu cît soluția este mai diluată, se descarcă mai puțini ioni Cl^- și mai mulți ioni HO^-. La electroliza unei soluții foarte diluate de NaCl se degajă la anod aproape numai O_2.

SCURT ISTORIC

Singurul acid cunoscut în antichitate era oțetul (pe latinește *acetum*). Folosirea soluțiilor de cenușă de plante (*lixivium*, de unde se trage cuvîntul românesc *leșie*) era de asemenea cunoscută romanilor. Cenușa plantelor terestre conține carbonat de potasiu (și silicați); cenușa plantelor marine conține carbonat de sodiu.

Lavoisier, către sfîrșitul sec. al 18-lea, credea că oxigenul este elementul care determină caracterul acid al substanțelor (fiindcă oxizii nemetalelor dau acizi cu apa). În prima jumătate a sec. al 19-lea s-a recunoscut că elementul esențial din acizi este hidrogenul.

Svante Arrhenius, în 1887, a explicat conductibilitatea soluțiilor apoase ale electroliților prin existența ionilor în soluție. Arrhenius credea însă că electroliții sînt compuși din molecule și că ionii se formează numai la dizolvare, prin *disociere electrolitică*. Acizii au fost definiți ca substanțe care dau, prin disociere, ioni de hidrogen, H^+, iar bazele ca substanțe care formează, în același mod, ioni hidroxil, HO^-.

Abia în sec. al 20-lea s-a descoperit că sărurile și hidroxizii metalici sînt formați din ioni atît în stare cristalizată cît și în soluție. Numai acizii și bazele de tipul amoniacului sînt compuse din molecule neutre, care ionizează numai în soluție, însă nu prin disociere electrolitică, ci prin reacție cu apa, în modul arătat în paginile precedente.

EXERCIȚII

1. Dați exemple de reacții în care apa se comportă a) ca un acid și b) ca o bază.

2. O soluție conține 5×10^{-9} moli/l H_3O^+. Soluția este acidă sau bazică?

3. O soluție conținînd ioni HO^- în concentrația de 10^{-4} moli/l este acidă sau bazică?

4. Concentrația ionilor HO^- dintr-o soluție fiind 5×10^{-11} moli/l, care este concentrația ionilor H_3O^+ în acea soluție?

(*Indicație:* se folosește produsul ionic al apei, v.p. 146)

5. Care este concentrația ionilor HO^- într-o soluție ce conține 10^{-5} moli/l H_3O^+?

6. Acidul acetic în concentrație, 0,1 moli/l în soluție apoasă este ionizat în proporție de 1,35%; într-o soluție 0,001 moli/l este ionizat 12%. În care din cele două soluții concentrația ionilor HO^- este mai mare?

(*Indicație:* calculați concentrațiile H_3O^+ și HO^- și comparați valorile obținute.)

7. Într-o soluție diluată de acid acetic în apă se barbotează acid clorhidric gazos. În ce sens variază ionizarea acidului acetic?

8. Hidrogenul sulfurat (H_2S) dizolvat în apă se comportă ca un acid slab. *a.* Să se scrie ecuația chimică a reacției ce are loc la dizolvarea în apă a sării lui de sodiu, sulfura de sodiu (Na_2S). (Se vor scrie doar formulele moleculelor și ionilor care iau efectiv parte la reacție.) *b.* Cum se numește această reacție? *c.* Cum se comportă apa în această reacție, ca un acid sau ca o bază? *d.* Soluția în apă a sulfurii de sodiu este acidă, neutră sau bazică?

CAPITOLUL XIV

SULFUL

Grupa a VI-a a sistemului periodic cuprinde următoarele elemente: *oxigenul, sulful, seleniul, telurul* şi *poloniul.*

Oxigenul se deosebeşte mult de celelalte elemente ale grupei a VI-a prin proprietăţile sale. Seleniul şi telurul apar relativ rar în natură, iar poloniul, un element care se formează prin transformarea radioactivă a radiului, nu se găseşte decît în foarte mici cantităţi, în zăcămintele care conţin şi radiu. Aici ne vom ocupa numai de sulf.

Şi în alte grupe ale sistemului periodic, elementele din perioada a 2-a se deosebesc de elementele (din aceeaşi grupă) aparţinînd perioadelor următoare. Astfel, fluorul diferă mult de clor, azotul de fosfor, carbonul de siliciu, borul de aluminiu etc. Una din cauzele acestei deosebiri (dar nu singura) este că elementele din perioada a 2-a nu pot utiliza decît orbitali *s* şi *p* şi deci nu pot avea decît 8 electroni pe ultimul înveliş. Elementele din perioadele următoare pot folosi şi orbitali *d* şi deci pot avea mai mulţi electroni pe învelişul exterior.

Starea naturală. Sulful (sau pucioasa) apare în formă elementară în natură, în special în regiunile vulcanice, de ex. în Sicilia şi în Japonia. La noi în ţară se găseşte, în cantităţi mici, în localitatea Pucioasa. În unele locuri, de ex. în S.U.A. (în statul Texas) şi în Mexic se găsesc zăcăminte de sulf în scoarţa pămîntului, la adîncimi de 150—200 metri şi mai mult.

Combinaţiile sulfului, sulfurile şi sulfaţii, sînt mult mai răspîndite în natură. Sulfurile cele mai răspîndite sînt: *pirita*, FeS_2, *calcopirita*, $FeCuS_2$, *galena*, PbS şi *blenda*, ZnS. Pirita, cea mai importantă dintre sulfurile exploatate minier, cristalizează în mari cuburi lucioase aurii şi dure, cu striaţii paralele muchiilor.

Sulfaţii mult răspîndiţi în natură sînt: *ghipsul*, $CaSO_4 2\ H_2O$, *anhidrita*, $CaSO_4$ şi *barita*, $BaSO_4$. Toţi aceşti sulfaţi sînt greu solubili în apă, iar barita este practic insolubilă. Sulfaţii solubili s-au acumulat cu timpul în apa oceanelor; aceasta conţine ioni SO_4^{2-}.

O altă combinaţie a sulfului, *hidrogenul sulfurat*, H_2S, apare în unele gaze naturale în proporţii relativ mari. Recent, prin descoperirea unui astfel de zăcămînt de gaze, Franţa a ajuns pe locul trei în producţia mondială de sulf (pînă atunci ea importa sulf din alte ţări).

Cantităţi importante de sulf se găsesc de asemenea în cărbunii naturali şi în petrol.

Obținerea industrială. Sulful nativ, de origine vulcanică, se separă de rocile cu care este amestecat, prin topire. Pentru purificare, sulful se distilă uneori din retorte de fontă, iar vaporii se condensează în camere mari de zid: pe pereții acestora se depune o pulbere cristalină, numită floare de sulf. Sulful din zăcămintele subterane din S.U.A. și Mexic se extrage prin sonde compuse din trei tuburi concentrice. Prin tubul exterior se trimite apă, încălzită sub presiune, la 160—170°, care topește sulful. Prin tubul interior se trimite aer comprimat care ridică la suprafață, prin spațiul dintre tuburi, sulful topit.

Alotropie și proprietăți fizice. Sulful există în mai multe forme alotropice.

La temperatura obișnuită este stabil *sulful rombic.* Aceasta este forma obișnuită sub care este cunoscut sulful. Sulful rombic este galben și are o duritate mică. El este rău conducător de căldură și electricitate. În apă este insolubil, de asemenea în alcool și eter; se dizolvă mai ușor în benzen și petrol și ușor în sulfură de carbon.

EXPERIENȚĂ. Se lasă să se evapore încet, într-un cristalizor, o soluție (filtrată de sulf în sulfură de carbon. Se obțin cristale mari, regulate, de sulf rombic. *(Atenție! Sulfura de carbon este foarte inflamabilă. Vaporii ei se pot aprinde chiar în contact cu un corp cald.)*

Sulful monoclinic, altă formă alotropică, este stabil între temperatura de 95,5° și punctul lui de topire (119,2°). Temperatura de 95,5° este *punctul de transformare* al sulfului monoclinic în sulf rombic și invers. Transformarea celor două forme alotropice una în alta nu este instantanee. Sulful rombic poate exista cîtva timp (în stare nestabilă) peste 95,5° și, invers, sulful monoclinic poate exista, un timp limitat, sub punctul de transformare. Dacă încălzim repede sulf rombic el se topește pe la 112—114°, căci nu are timp să se transforme în întregime în sulf monoclinic.

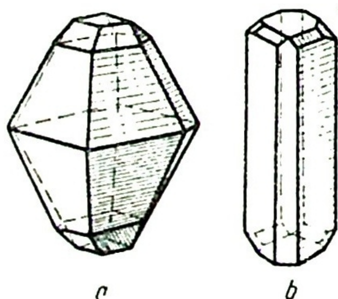


Fig. 46. Cristale de sulf: *a.* rombic și *b.* monoclinic

EXPERIENȚĂ. Se topește sulf într-un creuzet evitînd o ridicare prea mare a temperaturii peste punctul de topire. La răcire, îndată ce se formează o pojghiță solidă la suprafață, aceasta se găurește în două locuri și se scurge conținutul încă lichid, al creuzetului. După răcire se îndepărtează și pojghița; pe pereți rămîn cristale, cu formă de ace lungi, transparente de sulf monoclinic (fig. 46).

Cristalele de sulf monoclinic se topesc la 119,2°. Ele nu pot fi conservate multă vreme. După cîtva timp își pierd luciul și transparența, transformîndu-se în sulf rombic. Se păstrează aparent forma de sulf monoclinic, dar aceste cristale opace sînt formate în realitate din cristale foarte mici de sulf rombic.

Atît sulful rombic cît și cel monoclinic sînt formați din molecule compuse din opt atomi de sulf, S_8 (fig. 47). S-a stabilit că cei opt atomi sînt legați între ei sub forma unui inel, fiind plasați cîte patru în două planuri paralele. Legăturile dintre atomi sînt covalente (legături de doi elec-

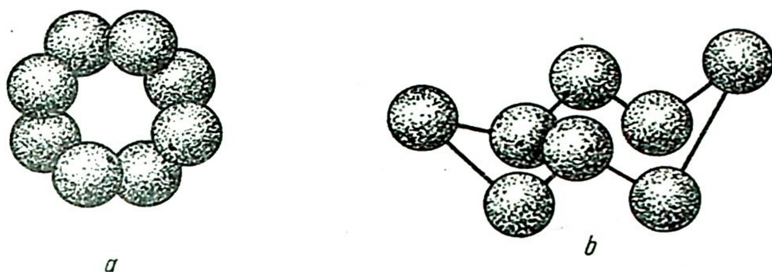


Fig. 47. Molecula sulfului.
a. Poziţiile celor opt atomi care compun molecula S_8 („vedere de sus").
b. Altă reprezentare a aceleiaşi molecule, scoţînd în relief legăturile covalente („vedere laterală").

troni). Sulful monoclinic se deosebeşte de sulful rombic numai prin modul în care moleculele S_8 sînt orînduite în reţelele cristalelor respective (reţele moleculare).

Sulful lichid şi sulful amorf. Sulful topit este un lichid galben şi mobil (adică de viscozitate mică). Încălzit la temperaturi mai ridicate, viscozitatea creşte şi culoarea se închide. La 230°, viscozitatea este atît de mare încît lichidul practic nu mai curge din vas. La temperatură mai înaltă viscozitatea scade din nou. La 450° sulful fierbe.

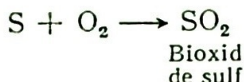
EXPERIENŢĂ. Se topeşte sulf într-un balonaş de sticlă şi apoi se încălzeşte topitura, observîndu-se transformările descrise mai sus.

Se încălzeşte zece minute sulf topit la 250°, apoi se toarnă în apă rece, în vînă subţire. Se obţin fire de *sulf plastic*, un material brun, amorf, elastic. Firele acestea, proaspăt preparate, se pot lungi prin tracţiune, pînă la circa zece ori lungimea iniţială. Cînd tracţiunea încetează, firele de sulf plastic revin aproximativ la lungimea iniţială, întocmai ca nişte fire de cauciuc.

Fenomenele descrise mai sus se explică astfel. La topire se formează întîi un lichid compus din molecule S_8. Acestea, avînd o formă regulată, alunecă uşor una faţă de alta, aşa că viscozitatea este mică. La ridicarea temperaturii, inelele moleculelor de sulf se desfac prin ruperea unei covalenţe şi dau molecule S_8 deschise care, avînd valenţe libere, sînt fireşte nestabile; ele se unesc multe între ele, dînd lanţuri lungi, compuse din numeroşi atomi de sulf. Asemenea molecule compuse dintr-un mare număr de atomi se numesc *macromolecule*. Lanţurile de atomi ale macromoleculelor au o formă neregulată, încolăcită sau de spirale (sau mai corect de elice). La exercitarea unei tracţiuni ele se întind, întocmai ca un arc metalic, dar revin la forma încolăcită, mai stabilă, cînd încetează tracţiunea.

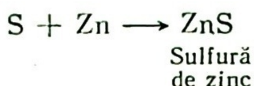
Vaporii de sulf, obţinuţi sub 450° (prin scăderea presiunii) sînt compuşi din molecule S_8, după cum s-a stabilit prin determinarea densităţii vaporilor. La temperatură mai ridicată, moleculele S_8 se rup în molecule S_2. La 850°, densitatea vaporilor de sulf corespunde unor molecule S_2. Moleculele S_2 sînt în multe privinţe analoge moleculelor de oxigen, O_2. Peste 2 000°, moleculele S_2 încep a disocia în atomi liberi, S.

Proprietăți chimice. Sulful arde în aer și mai bine încă în oxigen, dînd *bioxid de sulf*:


$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
Bioxid de sulf

Sulful se combină direct cu multe elemente, de ex. cu halogenii cum sînt fluorul și clorul, și cu carbonul.

Sulful se combină, de asemenea, cu multe metale, dînd *sulfuri* (vezi experiența de la pag 58):

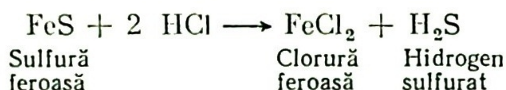

$$S + Zn \longrightarrow ZnS$$
Sulfură de zinc

Cu hidrogenul, sulful se combină direct, dar viteza de reacție este mică.

Întrebuințări. Sulful elementar este utilizat, în general, ca materie primă la fabricarea de compuși cu sulf. În țările care dispun de zăcăminte de sulf nativ, el este întrebuințat la fabricarea acidului sulfuric, așa cum vom vedea mai departe. Sulful este de asemenea consumat în industria unor coloranți ieftini și la vulcanizarea cauciucului. Sulful intră și în compoziția prafului de pușcă. În agricultură, el servește la combaterea unor dăunători.

HIDROGENUL SULFURAT, H_2S

Hidrogenul sulfurat se poate obține din sulfură feroasă și un acid tare, de exemplu clorhidric sau sulfuric, diluat.


$$FeS + 2\ HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$
Sulfură feroasă — Clorură feroasă — Hidrogen sulfurat

Pentru efectuarea acestei reacții se utilizează, cel mai bine, aparatul Kipp (vezi pag. 93).

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, foarte urît mirositor și toxic. Spre deosebire de moleculele apei, moleculele hidrogenului sulfurat nu sînt asociate prin legături de hidrogen. Hidrogenul sulfurat este relativ ușor solubil în apă.

Hidrogenul sulfurat arde în aer cu flacără albastră, dînd bioxid de sulf și apă:


$$2\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Cu o cantitate insuficientă de aer, arderea nu este completă și se formează, alături de apă, sulf elementar:


$$2\ H_2S + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ S$$

EXPERIENȚĂ. În flacăra de H_2S arzînd la capătul unui tub de sticlă îngustat în flacără (vezi fig. 48), se ține un corp rece, de exemplu o capsulă de porțelan; pe aceasta se depune sulf. De asemenea se depune sulf (amorf) cînd se apropie flacăra de suprafața apei dintr-un vas.

Reacția aceasta de ardere incompletă se utilizează pentru recuperarea hidrogenului sulfurat, din diferite gaze reziduale, sub formă de sulf elementar.

Hidrogenul sulfurat este un agent reducător. El este oxidat de halogeni:



$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2\,HI + S$$

Hidrogenul sulfurat, numit și *acid sulfhidric*, este un acid slab. Soluțiile apoase ale hidrogenului sulfurat sînt acide față de turnesol, ceea ce dovedește că ele conțin ioni de hidroniu:



$$H_2S + H_2O \longrightarrow HS^- + H_3O^+$$

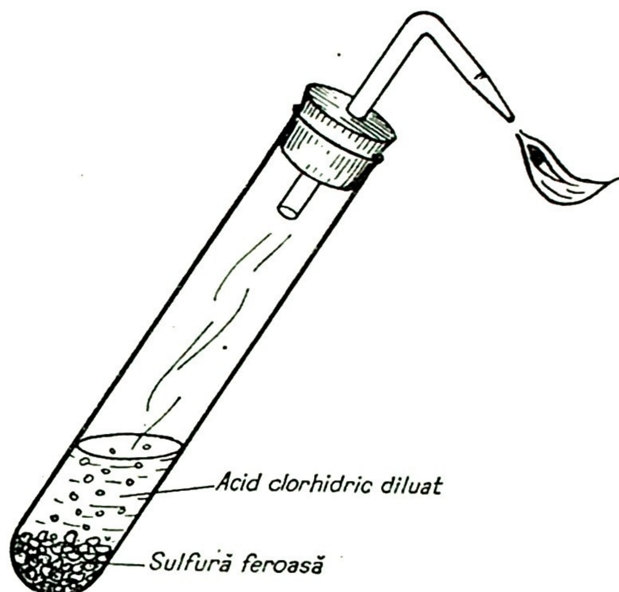
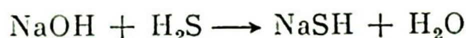


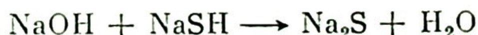
Fig. 48. Arderea hidrogenului sulfurat.

Sulfuri. Sulfurile metalelor se obțin prin combinarea directă a sulfului cu multe metale, de ex. cu fierul, zincul, aluminiul etc.

Hidrogenul sulfurat este un acid bibazic. El poate deci forma cu hidroxidul de sodiu *o sulfură acidă de sodiu* (sulfură monosodică) și *o sulfură neutră* (sulfură disodică):

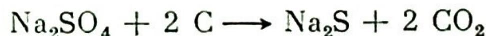


$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaSH + H_2O$$



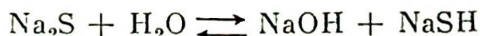
$$NaOH + NaSH \longrightarrow Na_2S + H_2O$$

Sulfura de sodiu se obține industrial prin reducerea sulfatului de sodiu cu cărbune:



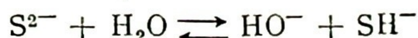
$$Na_2SO_4 + 2\,C \longrightarrow Na_2S + 2\,CO_2$$

Sulfurile metalelor alcaline și sulfura de amoniu sînt singurele sulfuri solubile în apă. Cum hidrogenul sulfurat este un acid slab, sulfura de sodiu este hidrolizată în soluție apoasă (echilibrul de mai jos este deplasat spre dreapta):



$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaSH$$

sau



$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HO^- + SH^-$$

Sulfura monosodică, care nu poate fi izolată pură dar există în soluție apoasă este de asemenea slab hidrolizată. De aceea soluția de sulfură monosodică degajă H_2S la fierbere, în apă rămînînd NaOH.

Dintr-o soluție acidulată cu acid clorhidric, conținînd ionii Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} sau As^{3+}, un curent de hidrogen sulfurat precipită sulfurile insolubile: HgS (neagră), PbS (neagră), CuS (neagră), CdS (galbenă) sau As_2S_3 (galbenă). De asemenea hidrogenul sulfurat precipită, însă din soluție amoniacală (conținînd și clorură de amoniu), ionii Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} și Zn^{2+} sub formă de sulfuri: MnS (roz), FeS (neagră), NiS (neagră) și ZnS (albă). Aceste sulfuri din urmă sînt solubile în acid clorhidric diluat.

BIOXIDUL DE SULF, SO_2 ȘI ACIDUL SULFUROS, H_2SO_3

Am văzut mai înainte că sulful arde în oxigen sau în aer dînd *bioxid de sulf*. Industrial se obține bioxidul de sulf, în mari cantități, prin arderea sulfurilor metalice (așa-numita „prăjire"), în special a piritei:

$$\underset{\text{Pirită}}{4\,FeS_2} + 11\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid feric}}{2\,Fe_2O_3} + 8\,SO_2$$

Bioxidul de sulf, astfel obținut, servește pentru fabricarea acidului sulfuric, după cum se va arăta mai departe.

Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înecăcios, care se lichefiază prin comprimare la cîteva atmosfere. Se conservă, lichid, în cilindri de oțel.

Bioxidul de sulf poate fi oxidat de unele substanțe dînd trioxid de sulf (dacă se găsește în soluție apoasă, se formează acid sulfuric); el este deci un agent reducător.

În apă, bioxidul de sulf se dizolvă bine. Soluția apoasă conține *acid sulfuros:*

$$\underset{\substack{\text{Bioxid}\\ \text{de sulf}}}{SO_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Acid}\\ \text{sulfuros}}}{H_2SO_3}$$

Bioxidul de sulf este deci anhidrida acidului sulfuros. Acidul sulfuros nu poate fi izolat în stare pură. La încălzirea soluției se degajă tot bioxidul de sulf dizolvat. Echilibrul de mai sus este mult deplasat spre stînga. Majoritatea bioxidului de sulf din soluție este dizolvat fizic; numai cîteva procente sînt combinate cu apa, sub formă de acid sulfuros.

Acidul sulfuros este un acid bibazic slab (mai tare însă decît hidrogenul sulfurat). Prin neutralizare cu baze, acidul sulfuros formează săruri acide și săruri neutre, de ex.:

$NaHSO_3$	Na_2SO_3
Sulfit acid de sodiu[1] (sulfit monosodic)	Sulfit de sodiu (sulfit disodic)

[1] Pentru sărurile monoacide sînt încă uzuale denumiri mai puțin corecte, construite cu prefixul *bi* (bisulfit, bicarbonat etc.).

Tratați cu acizi tari, sulfiții degajă bioxid de sulf, provenit din descompunerea acidului sulfuros:



$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + H_2SO_3$$

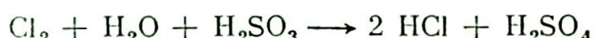


$$Na_2SO_3 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ NaHSO_4 + H_2SO_3$$



$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

Acidul sulfuros, în soluție apoasă, este un agent reducător (la fel și soluțiile apoase ale sulfiților). Așa de ex. halogenii, Cl_2, Br_2, I_2, oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric:



$$Cl_2 + H_2O + H_2SO_3 \longrightarrow 2\ HCl + H_2SO_4$$

Bioxidul de sulf, în soluție apoasă, oprește fermentațiile, de ex. fermentarea mustului sau oțetirea vinului. Pe această proprietate se bazează folosirea lui în industria alimentară, ca agent de conservare.

TRIOXIDUL DE SULF, SO_3, ȘI ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

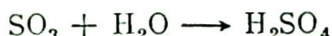
Trioxidul de sulf se obține prin oxidarea catalitică a bioxidului de sulf cu oxigen din aer:



$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3$$

Drept catalizator se pot folosi platina fin divizată sau pentoxidul de vanadiu, V_2O_5. Catalizatorul este depus pe un material mineral, numit *suport*, care nu este atacat de oxizii sulfului. Ca substanță suport se poate utiliza, de exemplu, azbestul (un silicat natural, cristalizat în formă de fibre).

Prin combinare cu apa, trioxidul de sulf dă acid sulfuric:



$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

EXPERIENȚĂ *a. Prepararea catalizatorului.* 5 g fire de azbest, fierte în prealabil cu HCl, spălate cu apă distilată și uscate, se îmbibă cu 3 ml dintr-o soluție de 10% acid cloroplatinic, H_2PtCl_6, în apă. După uscare, se calcinează într-un creuzet de porțelan.

b. După introducerea catalizatorului în tubul orizontal al aparatului din fig. 49 se trimite prin tub un amestec de SO_2 și O_2 (sau aer) și se încălzește. Cînd temperatura atinge 400—500°, se observă formarea unor nori grei de trioxid de sulf, sau mai corect de acid sulfuric provenit din trioxidul de sulf format și vaporii de apă din atmosferă.

Trioxidul de sulf nu poate fi absorbit direct în apă, din cauza ceței intense, greu de condensat, ce se formează. De aceea gazul ce conține trioxid de sulf se trece prin acid sulfuric concentrat, în care trioxidul de sulf se dizolvă. Se obține așa-numitul *acid sulfuric fumans* sau *oleum*, o soluție de SO_3 în H_2SO_4. Acesta se diluează apoi cu apă pentru a obține acid sulfuric de concentrația dorită.

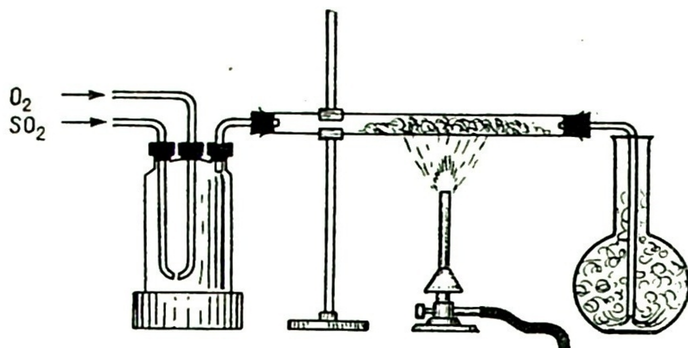


Fig. 49. Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf la trioxid de sulf.

Acidul sulfuric este un lichid uleios, incolor şi inodor, cu punctul de solidificare +10,4°.

Acidul sulfuric pur, corespunzînd exact formulei H_2SO_4, nu poate fi obţinut prin concentrarea unui acid mai diluat (acidul sulfuric concentrat industrial are, de obicei, concentraţia 96% în greutate). Pentru a obţine acid sulfuric de 100%, se amestecă acid de 96% cu acid sulfuric fumans. Dacă se încălzeşte acid sulfuric de 100% distilă SO_3 pînă se ajunge la concentraţia 98,2%. Dacă se încălzeşte acid sulfuric mai diluat distilă apă, pînă se atinge aceeaşi concentraţie. Acidul de 98,2% fierbe la 338°. Temperatura de 338° este cel mai înalt punct de fierbere pe care îl poate atinge o soluţie de acid sulfuric, la presiunea normală.
Acidul sulfuric de 98,2% are densitatea 1,84. Acidul sulfuric de concentraţie mai mare sau mai mică decît 98,2% are o densitate mai mică decît 1,84.

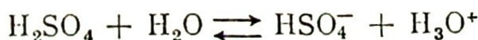
Remarcabilă este marea cantitate de căldură ce se degajă la diluarea acidului sulfuric cu apă. Pentru a evita accidentele (stropirea cu acid sulfuric din cauza fierberii soluţiei) *la diluare se va turna acidul în apă şi nu apa în acid.*

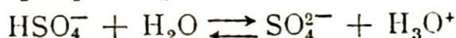
Acidul sulfuric extrage elementele apei (2 H + O) din multe combinaţii organice, pe care le carbonizează.

EXPERIENŢE. *a.* Cu o vergea de sticlă, muiată în H_2SO_4 conc., se trage o dungă pe o hîrtie şi pe pînză de bumbac. Acestea se carbonizează şi se rup în locul atins.
b. Se toarnă acid sulfuric peste o soluţie concentrată, caldă, de zahăr, conţinută într-o eprubetă. Se produce carbonizare abundentă.
c. Se aruncă un cristal de sulfat de cupru, în acid sulfuric conc. După scurt timp, acesta devine alb, prin pierderea apei de cristalizare.

Acidul sulfuric produce arsuri grave pe piele. În cazul unui contact cu acid sulfuric, se va spăla imediat locul cu apă multă, apoi se va aplica pulbere de carbonat monosodic (bicarbonat de sodiu), pînă ce dispare reacţia acidă a rănii faţă de hîrtia de turnesol sau de alt indicator.

Acidul sulfuric este un acid bibazic, ionizînd în două etape succesive. În soluţie concentrată, ionizează un singur hidrogen; în soluţie diluată ionizează şi al doilea;


$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$$


$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$$

Zincul, ferul şi alte cîteva metale se dizolvă în acid sulfuric *diluat*, degajînd hidrogen şi dînd sulfaţii respectivi:



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

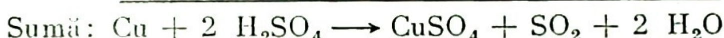
Alte metale, cum sînt cuprul, mercurul şi argintul, se dizolvă numai în acid sulfuric *concentrat*, cald, dînd sulfaţi. În loc de hidrogen se degajă bioxid de sulf. In aceste reacţii electronii cedaţi de metal nu dau cu protonii cedaţi de acid atomi H· şi apoi molecule H_2, ci acidul sulfuric este redus la acid sulfuros, respectiv la produşii săi de descompunere, bioxidul de sulf şi apa. Pentru o mai bună înţelegere, descompunem (formal) reacţia în două reacţii parţiale:



$$Cu: \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$



$$2\ H_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2\ H_2O + SO_2 + SO_4^{2-}$$



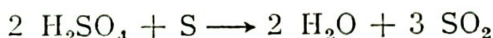
$$\text{Sumă: } Cu + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$$

La fabricarea industrială a sulfatului de cupru se suflă aer în cursul tratării metalului cu acid. Oxigenul din aer oxidează bioxidul de sulf format la acid sulfuric. Se economiseşte astfel acid.

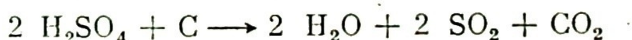
Unele metale prezintă un curios fenomen de *pasivitate* faţă de acidul sulfuric concentrat. Astfel ferul, care se dizolvă uşor în acid sulfuric diluat, este pasiv faţă de acidul sulfuric concentrat. Datorită acestui fenomen, acidul sulfuric concentrat poate fi transportat în butoaie sau vagoane cisternă de fer. Pasivitatea se datoreşte formării unui strat subţire de oxid pe suprafaţa metalului.

Plumbul este rezistent la acidul sulfuric rece, de concentraţie mai joasă decît 80%. Rezistenţa se datoreşte, în acest caz, formării unui strat subţire de sulfat de plumb, insolubil în acid sulfuric diluat, dar solubil în acid sulfuric concentrat.

Acidul sulfuric concentrat, cald, este un agent oxidant slab. El reacţionează cu nemetalele, cum sînt sulful şi carbonul, care se oxidează:



$$2\ H_2SO_4 + S \longrightarrow 2\ H_2O + 3\ SO_2$$



$$2\ H_2SO_4 + C \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ SO_2 + CO_2$$

Acizii bromhidric şi iodhidric de asemenea sînt oxidaţi de acidul sulfuric concentrat, la halogen elementar. Hidrogenul sulfurat este oxidat de acidul sulfuric concentrat chiar la rece. De aceea acidul sulfuric concentrat nu poate fi utilizat pentru a prepara hidrogen sulfurat din sulfură de fer.

Obţinerea industrială a acidului sulfuric. Acidul sulfuric este unul dintre cele mai importante produse ale industriei chimice şi se fabrică în cantităţi foarte mari.

Am văzut mai sus că acidul sulfuric se poate obţine prin reacţia dintre apă şi trioxid de sulf, obţinut prin oxidarea bioxidului de sulf. În linii

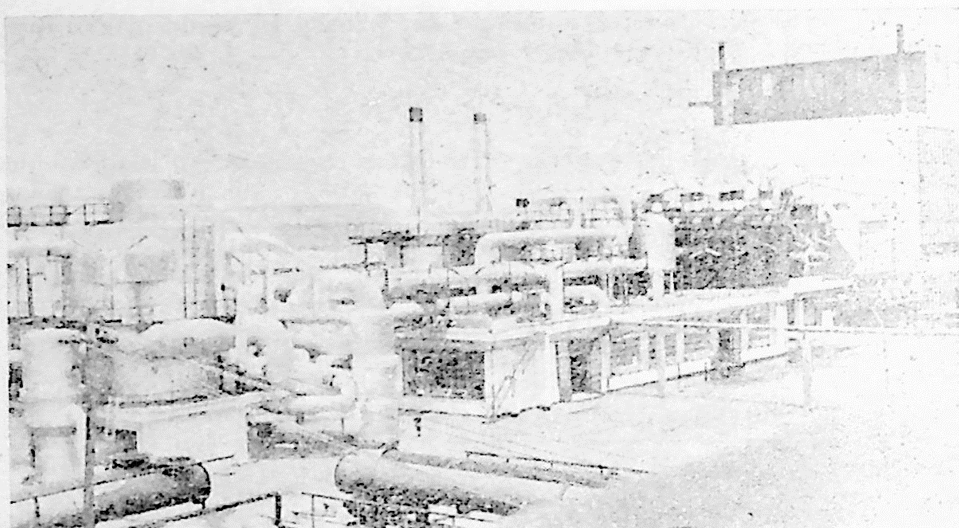


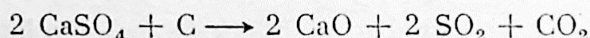
Fig. 50. Vedere a fabricii de acid sulfuric de la Turnu-Măgurele.

mari, aceasta este și calea folosită în industria de fabricare a acidului sulfuric.

În țările care posedă zăcăminte de sulf nativ, bioxidul de sulf necesar se fabrică prin arderea cu aer a sulfului. Dacă există gaze naturale cu hidrogen sulfurat, se arde acesta din urmă.

Se mai poate obține bioxid de sulf și prin arderea sulfurilor naturale: pirită (FeS_2), calcopirită ($CuFeS_2$), galenă (PbS), blendă (ZnS). În acest caz, alături de bioxid de sulf rezultă și oxizii metalelor respective, care se folosesc mai departe în industria metalurgică, pentru obținerea metalelor libere. Acest procedeu este folosit în industria de acid sulfuric din țara noastră, la Năvodari, Turnu-Măgurele, Baia Mare, Valea Călugărească.

Sulfatul de calciu se găsește în natură în mari cantități; el este utilizat pentru obținerea bioxidului de sulf necesar fabricării acidului sulfuric, în țările în care nu există alte resurse de sulf. Pentru aceasta, sulfatul de calciu se calcinează cu cărbune, argilă și nisip, la temperatură ridicată (1400°):



$$2\ CaSO_4 + C \longrightarrow 2\ CaO + 2\ SO_2 + CO_2$$

În acest procedeu se consumă cantități mari de combustibil, căci reacția este endotermă. Acest dezavantaj este compensat în parte de faptul că reziduul solid constituie un ciment de bună calitate (argila și nisipul se adaugă, pe de o parte, pentru a coborî temperatura de reacție, iar pe de alta, pentru ca la sfîrșit să se obțină și ciment).

Există două procedee de oxidare a bioxidului de sulf, folosite industrial. În unul din ele se folosește catalizatorul de pentoxid de vanadiu și el poartă numele de *procedeu prin contact*. Celălalt, mai puțin avantajos și

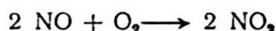
aplicat din ce în ce mai rar, utilizează oxizi de azot; el se numeşte *procedeul camerelor de plumb*.

În *procedeul camerelor de plumb*, gazele conţinînd bioxid de sulf sînt trecute prin camere uriaşe (al căror volum total ajunge uneori la cîteva mii de metri cubi), făcute din tablă de plumb (rezistentă la acid sulfuric). Pe la partea de sus a acestor camere se introduce apă, sub formă de ploaie fină, şi bioxid de azot (NO_2, numit şi hipoazotidă). Acesta oxidează acidul sulfuros, rezultat din SO_2 şi apă, la acid sulfuric, trecînd în oxid de azot (NO):



$$H_2SO_3 + NO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

Aerul, introdus simultan, reface apoi bioxidul de azot:



$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

Unul din dezavantajele procedeului camerelor de plumb este acela că acidul sulfuric rezultat nu are o concentraţie mai mare de 78%.

Procedeul prin contact, care este mult mai răspîndit, poate furniza acid sulfuric de orice concentraţie (chiar şi oleum). În cele ce urmează vom examina mai amănunţit acest procedeu, ca pe un exemplu reprezentativ pentru industria chimică. Deşi unele aspecte vor fi mult simplificate, iar altele cu totul omise, vom putea totuşi să ne facem o imagine despre modul în care decurg procesele chimice industriale, despre natura şi complexitatea problemelor legate de fabricarea unui produs chimic.

Prima fază în fabricarea acidului sulfuric este, aşa cum am văzut, obţinerea bioxidului de sulf, şi pentru aceasta trebuie arsă, de exemplu, pirita. Există multe procedee de ardere a piritei, folosind diverse tipuri de cuptoare. Dintre toate, cel mai avantajos este cel redat în figura 51. Cuptorul acesta cilindric, aşezat vertical, are la partea inferioară un grătar. Pe grătar se toarnă continuu pirită sub formă de granule, suflîndu-se în acelaşi timp aer pe la partea inferioară. Curentul puternic de aer face ca particulele de pirită şi de oxid feric (Fe_2O_3), format prin ardere, să se ridice şi să plutească tot timpul. În ansamblu, materialul granular are aspectul unui fluid, cu particulele în continuă agitaţie. Starea aceasta este numită *pat fluidizat*. Amestecarea intimă a particulelor solide cu aerul insuflat permite menţinerea unei temperaturi uniforme şi constante în toată masa stratului. Faţă de alte

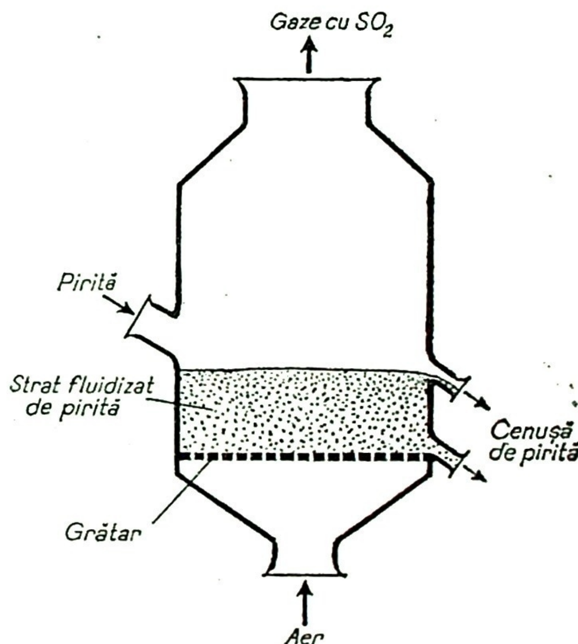


Fig. 51. Cuptor pentru arderea piritei în pat fluidizat.

procedee, arderea în pat fluidizat prezintă încă multe alte avantaje. De altfel, acest procedeu de „fluidizare" a materialelor solide este larg folosit în industria chimică.

În timpul arderii, unele granule se fărîmițează, iar altele, dimpotrivă, se aglomerează. Particulele mici, ușoare, de cenușă, formează astfel un strat superior, iar cele mari, mai grele decît restul materialului, un strat inferior. Cenușa, conținînd în cea mai mare parte oxid feric, este evacuată continuu la cele două nivele la care ajunge.

Reacția de ardere a piritei este puternic exotermă (pentru pornirea ei este însă necesar ca pirita să fie încălzită inițial la temperatură ridicată). Căldura care se degajă trebuie eliminată, cu ajutorul unui agent de răcire, deoarece ridicarea excesivă a temperaturii produce o serie de neajunsuri importante. Răcirea se poate realiza, de exemplu, introducînd în interiorul masei fluidizate niște țevi prin care circulă apă rece (ele nu sînt reprezentate în figura 51). Apa iese sub formă de aburi fierbinți, care sînt utilizați pentru încălzire în altă parte (în acest fel energia calorică nu se irosește).

Pe la partea superioară a cuptorului ies gazele fierbinți ce conțin bioxidul de sulf. Aceste gaze antrenează și particule solide de material (praf) și de aceea ele sînt trecute printr-o instalație electrică de desprăfuire. Aici particulele sînt întîi electrizate și apoi reținute de plăci încărcate cu electricitate statică (Fabricarea acidului sulfuric poate fi urmărită în continuare pe desenul schematic din figura 52.)

În pirita folosită se găsesc și cantități mici de sulfură de arsen. Prin ardere, aceasta dă trioxid de arsen (As_2O_3). Fiind volatil la temperatură ridicată, acest compus iese, în mare parte, o dată cu gazele fierbinți ce conțin SO_2. Trioxidul de arsen este însă o componentă nedorită, deoarece inactivează („otrăvește") catalizatorul folosit mai departe pentru oxidarea la SO_3. Pentru îndepărtarea lui, gazele ce ies din instalația de desprăfuire sînt întîi răcite (se reduce în acest fel volatilitatea trioxidului de arsen) și apoi trecute printr-o instalație electrică asemănătoare celei de desprăfuire, unde sînt reținute particulele de As_2O_3.

După operațiile de purificare, gazele ce conțin SO_2 ajung în instalația de oxidare catalitică, numită sobă de contact. Deși platina ar asigura un grad mai mare de transformare, și la o temperatură mai scăzută, se folosește

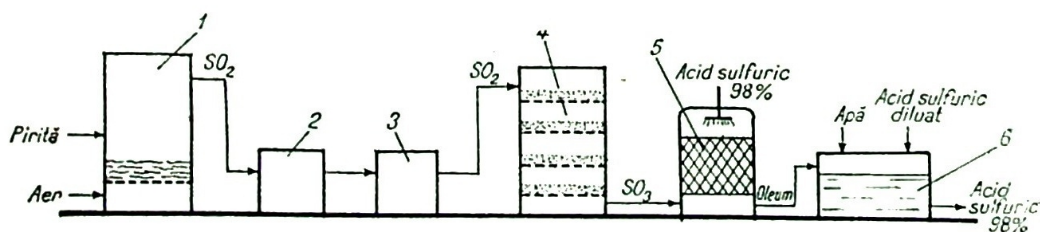


Fig. 52. Schema instalației folosite la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul de contact pornind de la pirită.

1. Cuptorul pentru arderea piritei; 2. instalația de desprăfuire; 3. instalația pentru reținerea trioxidului de arsen; 4. soba de contact; 5. turnul de absorbție a anhidridei sulfurice; 6. vas pentru diluarea oleumului.

totuşi catalizator de pentoxid de vanadiu. Acesta din urmă are avantajul de a fi mai rezistent la otrăvirea cu As_2O_3; în acelaşi timp el este, bineînţeles, mai ieftin (platina este un metal rar şi scump).

În soba de contact, catalizatorul de pentoxid de vanadiu, depus pe un suport inert, este aşezat pe nişte grătare orizontale (există însă şi alte tipuri de sobe de contact). Gazele cu SO_2 şi oxigen străbat straturile de catalizator încălzite; se produce reacţia de oxidare la anhidridă sulfurică.

Gazele ce conţin SO_3 circulă apoi, de jos în sus, printr-un turn umplut cu material ceramic. Prin partea superioară a turnului se introduce acid sulfuric 98%, care absoarbe cel mai bine trioxidul de sulf. Materialul ceramic, pe care se scurge acidul, asigură o suprafaţă mare de contact între lichid şi gaz şi deci o bună dizolvare. Pe la baza turnului se scurge acid sulfuric fumans (oleum).

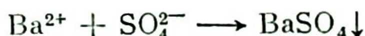
Ultima operaţie este diluarea oleumului cu acid sulfuric diluat şi cu apă, pentru obţinerea acidului sulfuric de 98%.

Întrebuinţările acidului sulfuric. Acidul sulfuric este cel mai ieftin şi cel mai mult întrebuinţat dintre toţi acizii. El serveşte la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice pentru agricultură, a sulfaţilor utilizaţi în industrie sau în agricultură (cum sînt sulfaţii de fer, de cupru şi de amoniu). El este folosit şi în industria chimică organică (explozivi, coloranţi). Acidul sulfuric este utilizat de asemenea la rafinarea petrolului. Cantităţi mai mici de acid sulfuric se consumă pentru umplerea acumulatoarelor cu plumb.

Sulfaţii. Acidul sulfuric formează două serii de săruri: *sulfaţii neutri* şi *sulfaţii acizi:*

Na_2SO_4	$NaHSO_4$
Sulfat de sodiu	Sulfat acid de sodiu (sulfat monosodic)

Sulfaţii de fer, $FeSO_4$, de zinc, $ZnSO_4$, de cupru, $CuSO_4$, de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$ şi alţi cîţiva sînt uşor solubili în apă. Sulfaţii de bariu, $BaSO_4$ şi de plumb, $PbSO_4$ sînt insolubili în apă. Ionul de bariu este reactivul specific al ionului de sulfat, pe care îl precipită cantitativ din soluţia sa apoasă:



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

În chimia analitică se utilizează de obicei, ca reactiv, clorura de bariu, solubilă în apă:

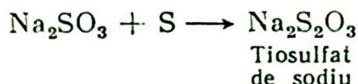


$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\ HCl$$

ACIDUL TIOSULFURIC. TIOSULFATUL DE SODIU

Acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$, este nestabil. Sărurile sale, *tiosulfaţii*, sînt substanţe stabile, cristalizate.

Tiosulfatul de sodiu se obține prin adiția sulfului la sulfiți, în soluție apoasă la fierbere:



$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Tiosulfat de sodiu

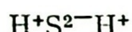
Prin acidularea soluției diluate a unui tiosulfat se pune în libertate acidul tiosulfuric nestabil, care se descompune imediat în sulf și acid sulfuros.

Soluția de tiosulfat de sodiu dizolvă săruri de argint, ca AgCl și AgBr. Pe această proprietate se bazează utilizarea tiosulfatului în fotografie, în operația numită fixare.

STAREA DE OXIDAȚIE

Capacitatea de combinare a unui element, într-un compus oarecare, se poate caracteriza prin așa-numita *stare de oxidație.* Starea de oxidație este egală cu sarcina *formală* pe care o are elementul respectiv, dacă se consideră *formal* că toți atomii sînt ionizați, în așa fel însă ca suma tuturor sarcinilor să fie egală cu sarcina moleculei.

Pentru a înțelege mai bine cum se află starea de oxidare să considerăm un exemplu simplu, și anume hidrogenul sulfurat (H_2S). Se atribuie fiecărui atom de hidrogen, *în mod formal,* o sarcină 1+ (deoarece hidrogenul nu are decît un singur electron). Pentru ca, în ansamblu, această combinație să fie neutră, sulful trebuie să aibă sarcina 2—:

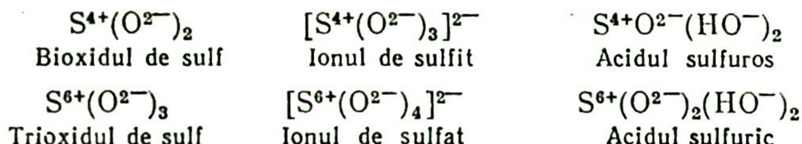


$$H^+S^{2-}H^+$$

Starea de oxidație a sulfului în hidrogenul sulfurat este egală cu sarcina lui formală, deci 2—.

În general, atunci cînd se atribuie sarcinile formale, se consideră că elementele electronegative, acceptoare de electroni, au sarcini negative, iar elementele electropozitive, donoare de electroni, sarcini pozitive.

Pentru a stabili starea de oxidare a unui element în combinațiile sale cu oxigenul, pornim de la premisa că oxigenul are starea de oxidare 2—, iar grupa HO starea de oxidație 1—. În consecință, în bioxidul de sulf, acidul sulfuros și în sulfiți, sulful este în starea de oxidație 4+; în trioxidul de sulf, acidul sulfuric și sulfați, sulful este în starea de oxidație 6+:



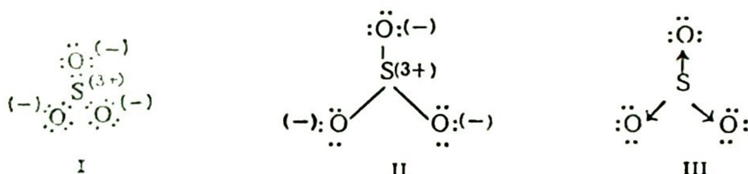
$S^{4+}(O^{2-})_2$	$[S^{4+}(O^{2-})_3]^{2-}$	$S^{4+}O^{2-}(HO^-)_2$
Bioxidul de sulf	Ionul de sulfit	Acidul sulfuros
$S^{6+}(O^{2-})_3$	$[S^{6+}(O^{2-})_4]^{2-}$	$S^{6+}(O^{2-})_2(HO^-)_2$
Trioxidul de sulf	Ionul de sulfat	Acidul sulfuric

Amintim că formulele de felul celor de mai sus și, în general, noțiunea de stare de oxidație, au un caracter formal. În realitate, combinațiile oxigenate ale sulfului și ale altor nemetale nu sînt compuse din ioni, ci sînt *combinații covalente.*

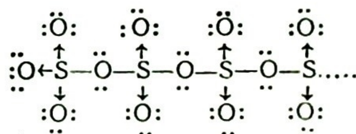
STRUCTURA COMBINAŢIILOR OXIGENATE ALE SULFULUI

Pentru a formula corect combinaţiile sulfului, trebuie să ţinem seama de numărul electronilor de valenţă ai elementelor din aceste combinaţii şi de regula octetului.

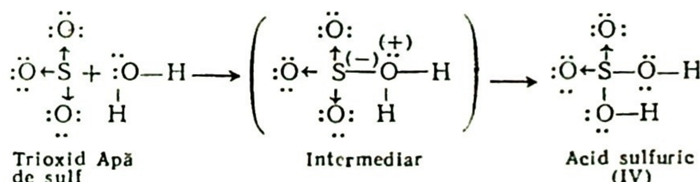
Să considerăm întîi *trioxidul de sulf*. După cum se ştie oxigenul necombinat, ca şi sulful are şase electroni în stratul său de valenţă. Cea mai simplă reprezentare a structurii trioxidului de sulf este următoarea: fiecare atom de oxigen îşi completează octetul formînd o legătură de doi electroni cu o pereche de electroni ai sulfului. O asemenea legătură are proprietăţile unei covalenţe, dar diferă de o covalenţă obişnuită prin faptul că ambii electroni provin de la acelaşi atom (atomul de sulf). O asemenea legătură se numeşte ***legătură coordinativă***. **Legăturile** coordinative sînt legături polare; atomul acceptor capătă o sarcină negativă, iar atomul donor o sarcină pozitivă, pentru fiecare legătură formată. Cum însă molecula, în ansamblul ei, este neutră, aceste sarcini sînt compensate în interiorul ei şi de aceea se numesc *sarcini formale* (şi se scriu în paranteze). Putem scrie pentru trioxidul de sulf formule ca I, II sau III, echivalente între ele. (Amintim că o liniuţă, într-o formulă de structură, este simbolul unei legături de doi electroni.) În formula III, legăturile coordinative sînt reprezentate prin săgeţi, pornind de la atomul donor spre cel acceptor de electroni. În formule de tipul III nu mai este necesar se scriem sarcinile formale.



După cum se vede din aceste formule, atomii de oxigen au octete complete, dar atomul de sulf are un octet incomplet. Aceasta explică multe dintre proprietăţile trioxidului de sulf, de ex. formarea de polimeri prin unirea mai multor molecule:

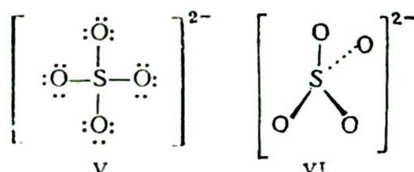


sau reacţia trioxidului de sulf cu apa:



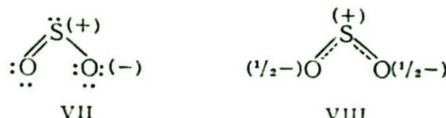
În produşii aceastor reacţii atomul de sulf are un octet complet. De asemenea, el are octet complet în ionul de sulfat (V), provenit din acidul sulfuric (IV), prin pierderea a doi protoni. Ionul de sulfat are două sarcini negative. Aceste două sarcini negative nu pot fi atribuite unor anumiţi atomi de oxigen, ci sînt repartizate uniform asupra tuturor celor patru atomi

de oxigen, adică asupra ionului întreg. Situația aceasta se reprezintă prin înscrierea ionului complex în paranteze pătrate (V):



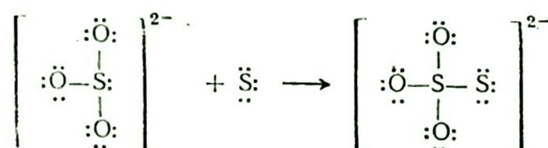
Formula V este imperfectă prin faptul că sugerează că toți atomii care compun ionul complex SO_4^{2-} sînt situați în același plan. În realitate acest ion are forma unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află atomul de sulf și ale cărui colțuri sînt ocupate de atomii de oxigen ca în formula VI. (Tetraedrul regulat este o piramidă ale cărei fețe laterale și baza sînt triunghiuri echilaterale.) Cele patru distanțe S—O sînt egale între ele.

Structura moleculei de bioxid de sulf a fost determinată prin diferite metode fizice. S-a dovedit că molecula are o formă triunghiulară. Cele două legături S—O sînt egale, iar unghiul dintre ele este de 105°. Putem scrie pentru această moleculă o formulă în care toți atomii au octet complet, dacă admitem că unul din atomii de oxigen este dublu legat (adică este unit printr-o legătură de patru electroni) de atomul de sulf, iar celălalt atom este legat printr-o legătură coordinativă. Atomul de sulf mai posedă o pereche de electroni neparticipanți (formula VII).



Dacă formula VII ar reprezenta corect repartiția electronilor în moleculă, cele două legături S—O ar trebui să fie de lungimi inegale (în general, legăturile duble sînt mai scurte decît legăturile simple). Măsurătorile fizice arată însă că cele două legături S—O sînt egale. Este deci foarte probabil că o pereche de electroni este uniform repartizată între cei doi atomi O și atomul S. În consecință sarcina negativă (formală) este și ea egal repartizată între cei doi atomi de oxigen, ca în formula VIII.

Reacția de formare a ionului de tiosulfat din sulf și ion de sulfit se poate formula astfel:



În ionul de tiosulfit apare deci o legătură S—S.

EXERCIȚII

1. *a.* Care este volumul de aer cu care trebuie amestecat un litru de hidrogen sulfurat gazos pentru ca acesta să ardă la sulf elementar? (Volumele sînt considerate în aceleași condiții de temperatură și presiune.)

b. Cît sulf se depune în această ardere dacă volumele sînt măsurate în condiții normale?

2. Să se calculeze densitatea în g/l a vaporilor de sulf la 450° și la 850°, la presiunea de 1 atm.

(*Indicație:* se va ține seama de variația cu temperatura a numărului de atomi din moleculă.)

3. *a.* Care este concentrația maximă (exprimată în procente de volum) de bioxid de sulf ce se poate realiza în aer, într-o cameră închisă, prin arderea sulfului?

b. Dar prin arderea blendei (ZnS)?

4. Ce cantitate de sulf trebuie arsă într-o cameră cu un volum de 100 m³, pentru a realiza o concentrație de bioxid de sulf de 1% în volume?

5. Se trec 200 l aer (măsurat la 0° și 1 atm) care conține 3% (în volume) bioxid de sulf, peste un catalizator de platină încălzit. Cît acid sulfuric de 60% se va forma la dizolvarea gazelor în apă?

6. Să se calculeze densitatea unei soluții de acid sulfuric a cărui concentrație, exprimată în două moduri diferite, este: 50% acid (procente de masă) și 700 g acid la litru.

CAPITOLUL XV

AZOTUL. AERUL. GAZELE RARE

Azotul (numit şi nitrogen) este primul element din grupa a V-a a sistemului periodic. Azotul este componenta principală a aerului. Aerul constituie cea mai importantă rezervă de azot din natură, căci mineralele conţinînd azot sînt foarte rare. În aer azotul se găseşte sub formă de molecule N_2. Azotul este o componentă importantă a materiei organice vii, din plante şi animale.

AERUL

Compoziţie. Aerul este un amestec de gaze, printre care *azotul* apare în proporţia cea mai mare.

Compoziţia aerului uscat (în procente de volum)

Azot	78%
Oxigen	21%
Gaze rare	1%

În afară de aceste gaze, atmosfera mai conţine proporţii variabile de bioxid de carbon (în special în regiunile industriale şi, în general, ale aglomeraţiilor omeneşti), de vapori de apă, unele gaze reziduale industriale (de ex. oxid de carbon şi hidrocarburi nearse, din gazele de eşapament ale automobilelor), pulberi şi microorganisme.

Înălţimea atmosferei nu poate fi exact stabilită, căci aerul se răreşte treptat cu altitudinea, aşa că nu există o limită precisă între atmosferă şi spaţiul cosmic. Se găseşte încă aer, foarte rarefiat, la înălţimile de cîteva sute de kilometri, la care ajung sateliţii artificiali şi se produc aurorele boreale.

În straturile superioare ale atmosferei, la 22 km şi mai sus, se formează ozon, în cantitate mică, din oxigen sub influenţa luminii ultraviolete a soarelui. Deşi se găseşte în cantitate foarte mică în atmosferă, ozonul are o importanţă mare căci absoarbe cea mai mare parte a luminii ultraviolete. Absorbţia luminii ultraviolete, adică transformarea energiei ei radiante

în căldură, încălzeşte, pe de o parte, straturile superioare ale atmosferei, iar pe de altă parte împiedică ajungerea acestor radiaţii la suprafaţa planetei, unde ar omorî fiinţele vii.

Straturile superioare ale atmosferei au o compoziţie puţin mai mare în gazele cu mase atomice mici, neon şi heliu, decît straturile inferioare. În acele regiuni se produce deci o separare a gazelor, în funcţie de densitate, sub efectul gravitaţiei.

Proprietăţi. După cum se ştie, aerul este un gaz, fără gust şi fără miros. Aerul exercită o presiune asupra pămîntului, numită presiune atmosferică. La nivelul mării, această presiune este de circa 1 kg/cm^2.

Un litru de aer pur, în condiţii normale, cîntăreşte 1,293 g. Densitatea aerului este frecvent utilizată ca unitate de densitate pentru gaze. Masa moleculară medie a aerului este 28,9.

Datorită conţinutului său în oxigen, aerul întreţine arderile. Aerul are o importanţă covîrşitoare pentru existenţa vieţii pe Pămînt. Animalele iau din aer oxigenul necesar metabolismului lor, iar plantele bioxidul de carbon.

Aerul lichid. Lichefierea aerului ne este cunoscută de la fizică. În legătură cu fenomenul de lichefiere, vom aminti aici că unele gaze pot fi transformate în lichid prin simpla mărire a presiunii (comprimare), la temperatura ambiantă. Printre acestea se numără: clorul (Cl_2), bioxidul de sulf (SO_2), amoniacul (NH_3) şi bioxidul de carbon (CO_2). Gazele acestea se conservă, în recipiente de oţel, în stare lichidă. Alte gaze, numite uneori *gaze permanente*, nu pot fi lichefiate, la temperatura ambiantă, oricît de mare ar fi presiunea la care sînt comprimate. Printre aceste gaze se numără: azotul (N_2), oxigenul (O_2), hidrogenul (H_2), argonul (Ar) şi heliul (He). Gazele din această clasă se conservă în recipiente de oţel, în stare gazoasă. În stare lichidă ele se pot păstra în recipiente izolate termic, dar deschise, pentru a permite evaporarea progresivă.

În general, un gaz nu poate fi lichefiat prin comprimare decît dacă este totodată răcit sub o anumită temperatură, numită *temperatura critică* a gazului (v. tabela).

Temperaturile critice ale unor gaze

Gaze lichefiabile prin comprimare	Cl_2 144°	SO_2 154°	NH_3 132°	CO_2 31°C	
Gaze permanente	N_2 —147°	O_2 —118°	Ar —122°	H_2 —240°	He —268°C

După cum se vede, cele trei gaze principale din aer (N_2, O_2 şi Ar) au temperaturi critice mai scăzute decît temperatura ambiantă. Pentru a fi lichefiat, aerul trebuie deci să fie răcit în timpul comprimării.

Maşinile utilizate pentru lichefierea aerului se bazează pe următorul principiu: aerul se comprimă întîi, apoi este lăsat să se destindă, ceea ce produce o răcire a sa. (Răcirea la destindere se datoreşte desfacerii legăturilor slabe ce iau naştere, între molecule, în gazele comprimate.) Destinderea şi răcirea care o însoţeşte au loc într-un aparat constituit din două tuburi

concentrice; prin tubul exterior circulă aerul destins rece, iar prin cel interior circulă, în sens contrar, aerul comprimat cald. După un anumit timp, aerul comprimat se răcește sub temperatura sa critică și se lichefiază.

Aerul lichid este colorat slab în albastru. Densitatea lui este apropiată de cea a apei. El produce un frig intens (—183°) și din această cauză unele obiecte, cum ar fi cauciucul, pluta, fructele, devin casante sau sfărîmicioase după cufundarea în aer lichid.

Întrebuințările aerului. Datorită conținutului său în oxigen, aerul este utilizat pentru întreținerea diferitelor arderi. Sub formă de aer comprimat, el servește la acționarea unor mecanisme (arme pneumatice, unele mașini-unelte), la ventilație, pentru anumite lucrări sub apă și pentru realizarea de pulverizări (la stropirea cu antidăunători, la vopsire, zugrăvire etc.).

Aerul lichid este folosit pentru fabricarea unor explozivi, și ca agent de răcire în procesele care necesită temperaturi joase. De asemenea, din el se pot obține azot și oxigen, prin distilare fracționată.

GAZELE RARE

Grupa gazelor rare cuprinde șase elemente: heliul (He), neonul (Ne), argonul (Ar), kriptonul (Kr), xenonul (Xe) și radonul (Rn).

Stare naturală și izolare. *Heliul* se găsește în concentrație foarte mică în atmosferă. Se izolează din unele gaze combustibile naturale, compuse în cea mai mare parte din metan. Heliul din aceste gaze provine din descompunerea unor elemente radioactive, aflate în vecinătatea zăcămintelor de metan.

Neonul, argonul, kriptonul și *xenonul* se izolează din aerul atmosferic, prin distilări fracționate repetate. Cel mai abundent dintre aceste elemente este argonul (0,93% în volume). Celelalte gaze rare apar în aerul atmosferic, în concentrații mult mai mici. *Radonul*, elementul cu numărul atomic 86, se formează în transformările elementelor radioactive.

Proprietăți. Gazele rare sînt monoatomice, adică sînt constituite din atomi liberi. Forțele de atracție dintre atomi sînt foarte slabe și din cauza aceasta punctele de fierbere și de topire ale gazelor rare sînt foarte joase. Heliul, de exemplu, pentru a fi lichefiat, trebuie răcit la —268,9°C (4,2°K). Nici o altă substanță nu are un punct de fierbere atît de coborît. Heliul mai are și o altă proprietate unică, care reflectă aceste forțe slabe: el este singura substanță care nu poate fi solidificată la nici o temperatură, dacă nu este supusă unei presiuni. Heliul devine solid la 1,1°K, la o presiune de 26 atm.

Gazele rare, numite uneori și gaze nobile sau gaze inerte, prezintă o extraordinară inerție chimică față de toate celelalte elemente. Această comportare se datorește faptului că stratul de valență este complet ocupat cu electroni. Recent s-au putut prepara totuși compuși ai gazelor rare. Astfel xenonul încălzit cu fluor, la 400°, dă naștere unei *tetrafluoruri*, XeF_4, ală-

turi de o *difluorură*, XeF_2, și de o *hexafluorură*, XeF_6. O *tetrafluorură de kripton*, KrF_4, a fost obținută din kripton și fluor, sub influența descărcărilor electrice, la temperatura aerului lichid. Compușii aceștia sînt însă nestabili; ei se descompun ușor la încălzire sau în prezența apei.

Întrebuințări. Heliul servește uneori la umplerea baloanelor pentru cercetarea atmosferei. Heliul lichid este folosit pentru menținerea unor temperaturi extrem de joase.

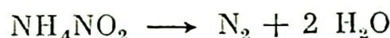
Neonul servește la umplerea tuburilor de descărcări electrice, folosite ca reclame luminoase de culoare portocalie. Într-o măsură mai mică sînt folosite în acest scop și celelalte gaze rare, care produc diferite culori.

Cantități mari de argon sînt consumate pentru realizarea de atmosferă inertă în unele procese metalurgice cum ar fi sudura electrică a oțelului inoxidabil, aluminiului, magneziului și altor metale. Argonul și, în cazuri mai rare, kriptonul servesc la umplerea becurilor electrice. (În afară de gazele rare, toate celelalte gaze reacționează cu filamentul incandescent de wolfram.)

AZOTUL

Obținerea azotului. 1. *Din aer.* Azotul se obține industrial din aer lichid prin distilare fracționată. Distilă mai întîi azotul (p.f. —196°) și apoi oxigenul (p.f. — 183°). Se mai poate obține azot din aer, combinînd oxigenul din acesta cu hidrogen, fosfor sau alte elemente care se oxidează ușor. Unele substanțe organice (de ex. pirogalolul, în prezență de hidroxid de sodiu, în soluție apoasă) absorb oxigenul din aer la temperatura camerei. Azotul obținut din aer conține de obicei și gazele rare din acesta.

2. *Din combinații.* Azot pur se obține prin descompunerea unor combinații ale sale, de ex. a azotitului de amoniu:



$$\underset{\text{Azotit de amoniu}}{NH_4NO_2} \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

Pentru efectuarea acestei reacții se amestecă soluții concentrate de clorură de amoniu, $NH_4^+Cl^-$, cu azotit de sodiu, $Na^+NO_2^-$. La încălzire, ionii NH_4^+ și NO_2^- reacționează dînd azot care, nefiind solubil, se degajă din soluție.

Proprietăți. Azotul este un gaz incolor și inodor. Moleculele azotului sînt compuse din doi atomi legați printr-o legătură covalentă triplă. Cum atomul de azot are cinci elecroni de valență, fiecare atom, din molecula N_2, are un octet complet:



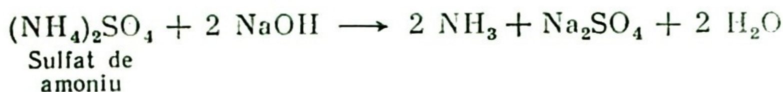
$$:N{\equiv}N:$$

Moleculele de azot sînt extrem de stabile (pentru ruperea lor este necesară o energie foarte mare) și deci nereactive. Azotul molecular, N_2 se combină numai cu puține elemente, anume cu hidrogenul, cu oxigenul și cu cîteva metale.

Întrebuințări. Azotul se întrebuințează în cantități mari la fabricarea amoniacului și a acidului azotic. De asemenea, el este folosit ca atmosferă inertă în diferite procese în care se pot produce reacții nedorite cu oxigenul din aer.

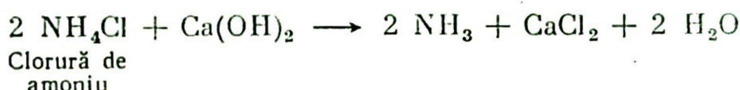
AMONIACUL, NH_3

Obținere. 1. *Prepararea amoniacului din sărurile de amoniu.* Tratate cu baze tari, sărurile de amoniu pun în libertate amoniac:



$$(NH_4)_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NH_3 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

Sulfat de amoniu



$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

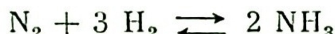
Clorură de amoniu

Ținînd seama numai de ionii care reacționează efectiv, ambele reacții de mai sus pot fi formulate astfel:



$$NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

2. *Sinteza directă din elemente.* Azotul se combină direct cu hidrogenul, într-o reacție reversibilă:



$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$$

Sinteza amoniacului din elemente este o reacție slab exotermă. Cu alte cuvinte, reacția reversibilă formulată mai sus decurge de la stînga la dreapta cu o (slabă) degajare de energie; reacția inversă, de la dreapta la stînga, este endotermă, adică decurge cu absorbție de energie.

Reacțiile reversibile ascultă de următoarea lege:

Ridicarea temperaturii deplasează echilibrul în favoarea reacției endoterme, iar scăderea temperaturii în favoarea reacției exoterme.

Așadar: la temperatură ridicată amoniacul se descompune; la temperatură joasă. se formează amoniac. Concluzia practică pe care o tragem din această regulă este că. pentru a obține un randament mare de amoniac trebuie să efectuăm reacția la temperatură cît mai joasă.

Există însă un motiv pentru care nu putem coborî temperatura sub o anumită limită și anume: *viteza de reacție scade o dată cu scăderea temperaturii.* (În majoritatea reacțiilor, ridicarea temperaturii cu 10° provoacă aproximativ o dublare a vitezei de reacție.) Prin urmare: dacă scădem tempe-

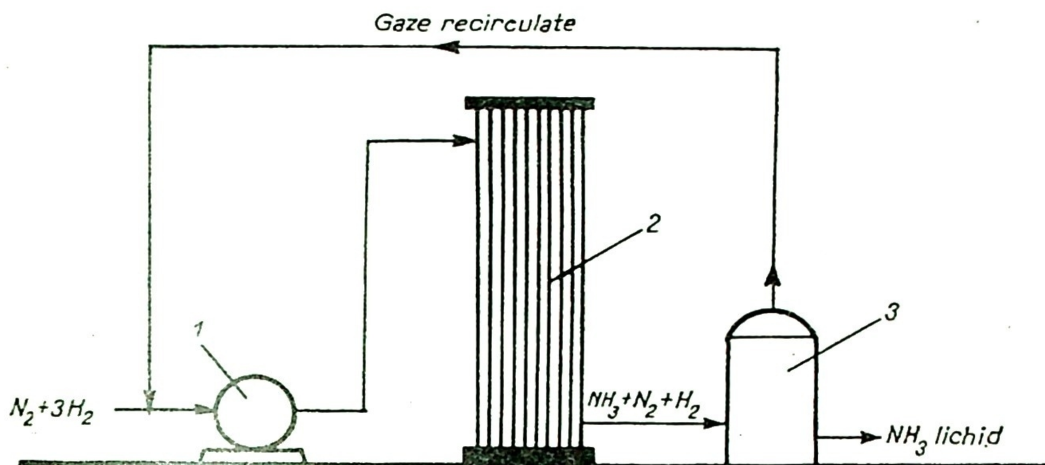


Fig. 53. Schema instalației pentru fabricarea amoniacului.
1. Compresor; 2. reactor catalitic; 3. răcitor.

ratura sub o anumită limită, combinarea hidrogenului cu azotul devine atît de lentă, încît reacția nu mai este aplicabilă practic.

Sînt două metode pentru a mări viteza unei reacții. Una este ridicarea temperaturii (neaplicabilă aici din motivele arătate). A doua metodă este folosirea unui *catalizator*. Catalizatorul folosit în sinteza amoniacului este magnetita, Fe_3O_4, topită cu mici cantități de oxid de aluminiu, Al_2O_3 și hidroxid de potasiu, KOH. La începutul reacției magnetita este redusă de hidrogenul din gaze la fer metalic, care este catalizatorul propriu-zis.

Chiar în prezența catalizatorului, temperatura de reacție nu poate fi scăzută mult sub 500°. În aceste condiții se transformă în amoniac numai 10—15% din azotul și hidrogenul din gaze. De aceea amestecul de gaze se trece de multe ori în circuit închis, peste catalizator, condensîndu-se prin răcire, la fiecare trecere, amoniacul format și completîndu-se cantitățile de H_2 și N_2 consumate. Se lucrează la presiuni variind între 300 și 1000 atm.

În figura 53 se poate vedea schema de principiu a instalației pentru fabricarea amoniacului.

La noi în țară se fabrică amoniac la Roznov, Craiova, Tîrgu-Mureș, Victoria, Făgăraș, Turnu-Măgurele.

Legea diminuării constrîngerii. *(Principiul lui Le Chatelier.)* Numim sistem chimic o cantitate definită dintr-o substanță sau din mai multe substanțe, la o temperatură și o presiune (sau la concentrații) definite.

O lege generală naturală (formulată întîia oară de Le Chatelier, în 1885) sună astfel:

Cînd se exercită o constrîngere asupra unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul în care constrîngerea este diminuată.

Prin cuvîntul constrîngere se înțelege orice acțiune exercitată dinafara sistemului și care tinde să modifice condițiile care determină echilibrul, ca temperatura, presiunea sau concentrația.

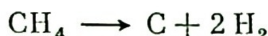
Astfel cînd se mărește temperatura, echilibrul se deplasează în sensul în care se consumă căldură; este favorizată reacția endotermă. Cînd se micșorează temperatura este favorizată reacția exotermă.

Cînd se mărește presiunea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul formării componentei cu volum mai mic. Firește, cum reacțiile între substanțele solide și lichide au loc cu variații mici de volum (pentru că solidele și lichidele sînt puțin compresibile), variațiile de presiune influențează mai ales reacțiile dintre gaze, cînd acestea au loc cu variație de volum. Un exemplu de o asemenea reacție este sinteza amoniacului. După cum se vede din ecuația chimică de mai sus, amestecul de azot și hidrogen (1 mol N_2 + 3 moli H_2) are (la aceeași presiune și temperatură) un volum dublu decît amoniacul format în reacție (2 moli NH_3). Sinteza amoniacului din elemente are deci loc cu o scădere la jumătate a volumului; mărirea presiunii favorizează prin urmare formarea amoniacului. De aceea în industrie se lucrează la presiune cît mai înaltă.

Redăm aici cîteva cifre, anume moli de NH_3 ce se formează din 100 moli de 3 H_2 + N_2, la 400°, cînd se variază presiunea:

1 atm	100 atm	300 atm	600 atm
0,44	25	43	55

Disocierile termice sînt favorizate de o scădere a presiunii. Ca exemplu menționăm disocierea metanului (CH_4) în carbon și hidrogen:



$$CH_4 \longrightarrow C + 2\,H_2$$

În această reacție volumul gazului (la temperatură constantă) se dublează (volumul carbonului solid fiind neglijabil). Scăderea presiunii favorizează deci această reacție.

Concentrația influențează echilibrele chimice ale reacțiilor avînd loc în soluție, în același mod ca presiunea în cazul reacțiilor între gaze. Un exemplu de reacție reversibilă, avînd loc în soluție, influențată de concentrația reactanților, este ionizarea acizilor slabi, cum este acidul acetic. S-a arătat înainte că acidul acetic ionizează considerabil mai mult în soluție diluată decît în soluție concentrată:



$$CH_3COOH + H_2O \underset{\text{concentrare sau adăugare de } H_3O^+}{\overset{\text{diluare}}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

Dacă într-o soluție apoasă de acid acetic adăugăm ioni de hidroniu, în concentrație mare (de ex. adăugăm un acid tare cum este acidul clorhidric), echilibrul se deplasează de la dreapta la stînga, astfel încît să se consume H_3O^+ și să se formeze mai mult acid CH_3COOH neionizat. În general: *dacă*

se mărește concentrația uneia din componentele unui sistem în echilibru, sistemul se deplasează astfel încît concentrația componentei prezente în exces să scadă.

Termodinamica chimică este un capitol al chimiei fizice care se ocupă în special cu legile echilibrelor chimice și cu variațiile energiei ce se degajă sau se absoarbe în reacțiile chimice. Principiul lui Le Chatelier este o expresie calitativă a unor ecuații matematice exacte ale termodinamicii chimice.

Proprietățile amoniacului. Amoniacul este un gaz incolor, cu miros puternic înecăcios. Masa sa moleculară este 17. Amoniacul este deci mai ușor decît aerul (masa moleculară medie a gazelor din aer fiind 28,9).

Amoniacul se lichefiază prin comprimare și se conservă lichid în rezervoare de oțel, pe care nu-l atacă (amoniacul dizolvă însă cuprul, în prezența oxigenului).

Molecula de amoniac are forma unei piramide turtite, cu baza triunghiulară (vezi fig. 54). Atomul de azot ocupă vîrful piramidei, iar cei trei atomi de hidrogen colțurile bazei. Perechea de electroni neparticipanți ocupă un orbital al atomului de azot.

Amoniacul este foarte solubil în apă. Un litru de apă dizolvă circa 1100 litri amoniac, la 20°. Prin încălzirea soluției de amoniac sau prin barbotarea unui gaz inert, cum este aerul, prin acea soluție, amoniacul este gonit în întregime.

Pentru a afla starea de oxidație a azotului din amoniac, se atribuie atomilor de hidrogen sarcini formale 1 + (așa cum am procedat și în cazul compușilor sulfului). Pentru ca molecula să fie în ansamblu neutră, atomul de azot trebuie să aibă sarcina formală 3—, $N^{3-}(H^+)_3$. Starea de oxidație a azotului din amoniac este deci 3—.

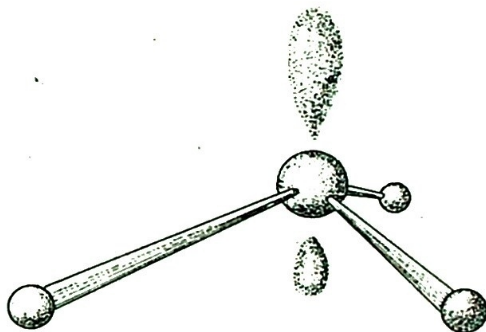
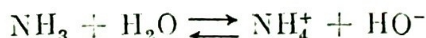


Fig. 54. Modelul spațial al moleculei de amoniac (NH_3). Sfera mare reprezintă atomul de azot, iar sferele mici atomii de hidrogen. Deasupra și dedesubtul atomului de azot este figurat orbitalul ocupat de cei doi electroni neparticipanți.

Amoniacul este o bază, adică acceptă un proton cedat de un acid. Soluția apoasă de amoniac este de asemenea bazică. Ea înălbăstrește hîrtia de turnesol și înroșește fenolftaleina. Bazicitatea soluției apoase de amoniac se datorește faptului că o mică parte din amoniacul dizolvat în apă reacționează cu aceasta, în reacție reversibilă:

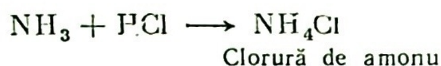


$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

Se poate deci spune că soluția de amoniac în apă conține hidroxid de amoniu. O substanță cu formula NH_4OH nu poate fi însă izolată fiindcă, la încălzirea soluției, reacția decurge în sens invers, obținîndu-se

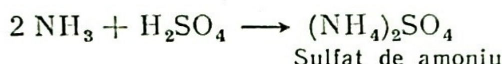
numai amoniac şi apă (HO^- este o bază tare, iar NH_4^+ este un acid slab; baza tare acceptă un proton de la acidul slab).

Săruri de amoniu. Cu acizii tari, amoniacul formează săruri de amoniu, cristalizate, solubile în apă, de ex.:



$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

Clorură de amonu

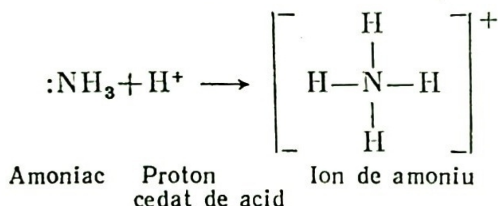


$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Sulfat de amoniu

EXPERIENŢĂ. Se toarnă într-o eprubetă 3—4 cm^3 de soluţie concentrată de amoniac, iar în alta acelaşi volum de acid clorhidric concentrat. Apropiind gurile eprubetelor se formează un fum abundent, constituit din cristale mici de clorură de amoniu. (Cele două substanţe au reacţionat în stare de gaz.)

Sărurile acestea conţin ionul (cationul) complex de amoniu. El ia naştere prin fixarea unui proton la perechea de electroni neparticipanţi ai azotului din molecula de amoniac (se formează astfel o legătură covalentă):



$$:NH_3 + H^+ \longrightarrow \left[\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ H— & N & —H \\ & | & \\ & H & \end{array}\right]^+$$

Amoniac — Proton cedat de acid — Ion de amoniu

Legătura covalentă în care electronii puşi în comun provin doar de la unul din atomi se numeşte *legătură coordinativă*. Legătura coordinativă nu se deosebeşte de o legătură covalentă obişnuită decît prin modul de formare.

În ionul de amoniu, cei patru atomi de hidrogen sînt echivalenţi, adică legaţi de atomul central de azot prin covalenţe de acelaşi fel (nu se poate distinge hidrogenul acceptat de la acid). Ionul de amoniu are structura spaţială a unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află atomul de azot şi ale cărui colţuri sînt ocupate de atomii de hidrogen (vezi fig. 55). Sarcina electrică este repartizată uniform asupra întregului ion.

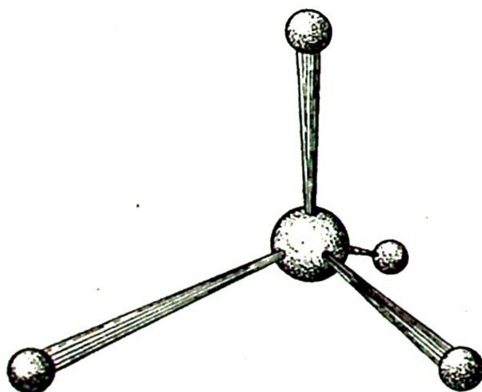


Fig. 55. Modelul spaţial al ionului de amoniu (NH_4^+).

Amoniacul fiind o bază relativ slabă, sărurile de amoniu se descompun (disociază) termic (în absenţa apei), la temperaturi cu atît mai joase cu cît acidul este mai slab. Astfel clorura de amoniu, NH_4Cl, încălzită peste 300°, se volatilizează, descompunîndu-se în NH_3 şi HCl. La rece,

aceste substanțe se recombină, dînd clorura de amoniu cristalizată. Carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$ (sarea de amoniu a acidului carbonic, H_2CO_3, un acid slab) disociază chiar la temperatura camerei. Carbonatul de amoniu miroase puternic a amoniac și, lăsat la aer, se volatilizează după cîtva timp.

Bazele tari deplasează amoniacul, care este o bază slabă, din sărurile lui:



$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Pe această reacție se bazează o metodă simplă de identificare a sărurilor de amoniu; amoniacul degajat se recunoaște după mirosul lui caracteristic sau cu ajutorul unui indicator.

EXPERIENȚĂ. Se introduce puțină clorură sau sulfat de amoniu pe fundul unei eprubete și apoi cîteva pastile (sau granule) de hidroxid de sodiu. Se toarnă în eprubetă cîteva picături de apă, care să umezească substanțele solide. După puțin timp, la gura eprubetei se simte mirosul de amoniac.

Se ține o bucățică de hîrtie de turnesol deasupra gîtului unei sticle de acid clorhidric concentrat căreia i s-a scos dopul, pînă ce indicatorul se colorează roșu. Hîrtia de indicator este ținută apoi la gura eprubetei în care s-a făcut experiența de mai sus. Culoarea indicatorului devine albastră, din cauza prezenței amoniacului.

Întrebuințările amoniacului și ale sărurilor de amoniu. Amoniacul este utilizat în industrie ca materie primă pentru fabricarea altor produse chimice, cum ar fi sărurile de amoniu, acidul azotic și carbonatul de sodiu (așa cum vom vedea mai departe). El este de asemenea întrebuințat într-un procedeu de fabricare a mătăsii artificiale. Amoniacul lichid poate fi folosit direct ca îngrășămînt; în acest scop, el este injectat în sol, la o adîncime mică. Soluția apoasă de amoniac servește ca reactiv în laborator.

Cele mai mari cantități de săruri de amoniu (în special sulfat și azotat) sînt întrebuințate ca îngrășăminte agricole, pentru îmbogățirea conținutului de azot al solului.

Clorura de amoniu, numită și țipirig, se folosește ca decapant la lipirea metalelor (datorită acidului clorhidric format prin descompunerea ei la încălzire, suprafața metalului este curățată de oxizi). Ea este utilizată și la fabricarea bateriilor electrice (elemente uscate) și în industria textilă.

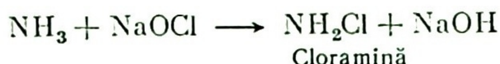
Carbonatul de amoniu este amestecat, ca „praf de copt", cu aluatul. La încălzire în cuptor el se descompune producînd gaze (CO_2 și NH_3), care fac ca aluatul să crească.

Sulfatul de amoniu este utilizat, sub formă de soluție, la impregnarea lemnului, pentru a-l face ignifug (rezistent la foc).

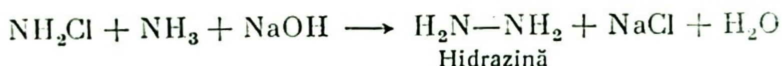
Azotatul de amoniu se descompune la încălzire și dă gaze. Prin inițiere cu o capsă, descompunerea ia un curs exploziv. Datorită acestei proprietăți el este folosit drept component al unor explozivi.

HIDRAZINA, H_2N-NH_2

Hidrazina se obține prin acțiunea hipocloritului de sodiu asupra amoniacului în soluție apoasă. Se formează întîi *cloramina*, o combinație nestabilă, care în parte se oxidează cu hipocloritul de sodiu pînă la azot molecular, în parte reacționează cu o nouă moleculă de amoniac dînd *hidrazina:*



$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow \underset{\text{Cloramină}}{NH_2Cl} + NaOH$$



$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Hidrazină}}{H_2N-NH_2} + NaCl + H_2O$$

Din soluția obținută se precipită hidrazina sub formă de sulfat greu solubil.

La încălzirea sulfatului de hidrazină cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu distilă *hidratul de hidrazină*, $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$, un lichid vîscos, cu miros slab de amoniac. Din acest hidrat se prepară hidrazina pură prin distilare peste hidroxid de sodiu solid, care reține apă.

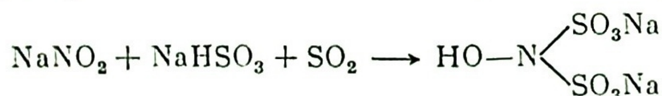
Hidrazina este un lichid incolor (p.f. 113,5°; p.t. 1,4°) foarte avid de apă. Hidrazina este o bază biacidă. Ea poate forma săruri cu 1 sau 2 echivalenți de acid. Hidrazina este un agent reducător energic. Ea reduce de exemplu ionii metalelor nobile pînă la metalul liber, transformîndu-se în azot molecular.

De la hidrazină derivă o serie de combinații organice importante, prin înlocuirea de atomi de hidrogen cu resturi de hidrocarburi.

Hidrazina este folosită în industrie ca reducător și ca materie primă pentru fabricarea unor medicamente și antidăunători. De asemenea, este utilizată drept combustibil pentru rachete (ca oxidant se folosește apa oxigenată).

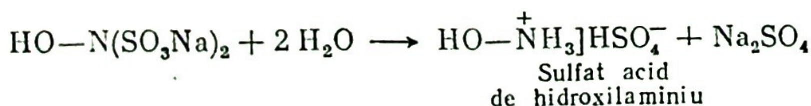
HIDROXILAMINA, NH_2-OH

Pentru prepararea hidroxilaminei se trece un curent de bioxid de sulf printr-o soluție apoasă de sulfit acid de sodiu și azotit de sodiu:



$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HO-N\begin{matrix} \diagup SO_3Na \\ \diagdown SO_3Na \end{matrix}$$

Se obține astfel sarea de sodiu a acidului hidroxilamin-disulfonic, care se hidrolizează apoi în soluție diluată de acid sulfuric, obținîndu-se *sulfatul acid de hidroxilaminiu* (o sare a hidroxilaminei):



$$HO-N(SO_3Na)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Sulfat acid de hidroxilaminiu}}{HO-\overset{+}{N}H_3]HSO_4^-} + Na_2SO_4$$

Hidroxilamina liberă (cristale, p.t. 33°) se prepară din sărurile ei, prin tratare cu baze. Ea este o substanță nestabilă, de aceea se utilizează de obicei sărurile de hidroxilaminiu, care sînt stabile.

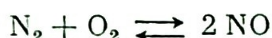
Hidroxilamina este o bază, mai slabă însă decît amoniacul. În soluție alcalină ea este un reducător puternic.

Hidroxilamina formează importanți derivați organici și de aceea este folosită ca materie primă pentru industria chimică organică. În laborator ea este utilizată și ca reducător.

OXIZII ȘI OXIACIZII AZOTULUI

OXIDUL DE AZOT, NO

Obținere. 1. *Sinteza din elemente.* Azotul se combină cu oxigenul numai la temperatura foarte ridicată a arcului electric. S-a observat formarea de oxid de azot la producerea de scîntei electrice în aer:



$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

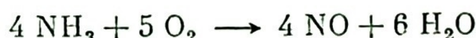
Reacția de la stînga la dreapta este puternic endotermă. Conform principiului lui Le Chatelier, randamentul în oxid de azot va fi cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată. Calculul și experiența arată că la 2500°C amestecul conține doar 1,8% NO, iar la 3000° numai 4%. Din cauza consumului prea mare de energie, acest procedeu nu este rentabil.

2. *Oxidarea amoniacului cu oxigen.* Amoniacul arde, deși greu, în oxigen sau în aer, dar singurii produși ai reacției sînt azot și apă:



$$4NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

În prezența unui catalizator de platină, la temperatură înaltă, amoniacul se oxidează cu oxigen sau aer dînd oxid de azot:



$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

Cum amestecul conține, de obicei, oxigen în exces, oxidul de azot se oxidează în continuare, la oxizi superiori ai azotului, așa cum vom vedea mai departe.

EXPERIENȚĂ. Aparatul reprezentat în fig. 56 se compune dintr-un vas spălător umplut cu soluție concentrată de amoniac, un tub de uscare în formă de U, umplut cu oxid de calciu (CaO, var nestins) și alte două vase spălătoare, umplute cu acid sulfuric și destinate uscării aerului. În tubul de sticlă, de preferință greu fuzibilă (tub de combustie), orizontal, se introduce un strat de circa 5 cm de azbest platinat (vezi prepararea pag. 157). Pe la ciocul vasului de filtrare conic se suge aer cu o trompă de vid. După ce se încălzește tubul puternic, cu un bec Teclu, se reglează curentul de aer cu ajutorul clemelor *a* și *b*, astfel încît prin vasul cu amoniac să treacă circa 100 de bule pe minut, iar prin cele cu acid sulfuric cam de trei ori mai mult. Vasul conic se umple curînd cu vapori nitroși bruni, care împreună cu apa rezultată in reacție formează cîteva picături de acid azotic (conținînd și acid azotos).

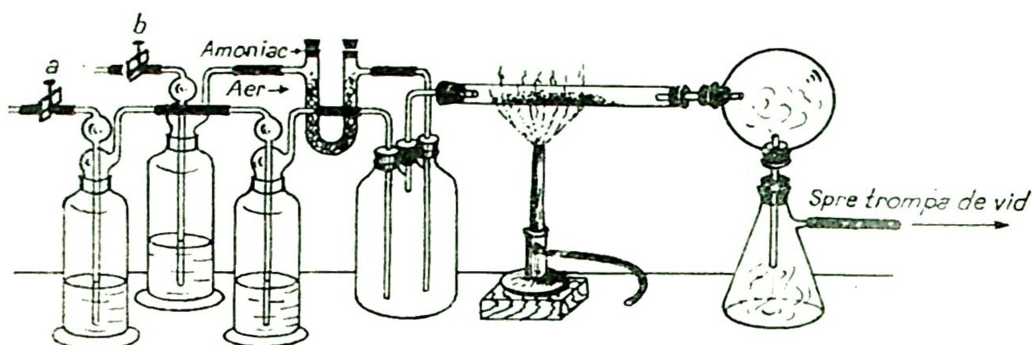


Fig. 56. Oxidarea catalitică a amoniacului.

În industrie se utilizează drept catalizator o sită deasă din sîrmă subțire de platină aliată cu rhodiu, prin care se trece, cu viteză mare, amestecul de amoniac și aer (fig. 57). Catalizatorul se încălzește numai la început; căldura reacției (exoterme) menține apoi catalizatorul la temperatura de reacție (circa 1000°). Se transformă astfel pînă la 98% din amoniac în oxid de azot, care este folosit mai departe pentru obținerea acidului azotic.

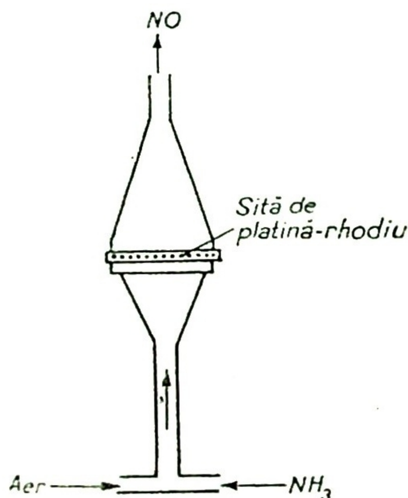
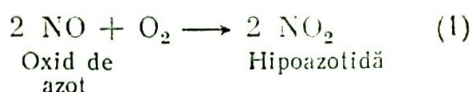


Fig. 57. Obținerea industrială a oxidului de azot, prin oxidarea amoniacului cu aer peste o sită de platină-rhodiu.

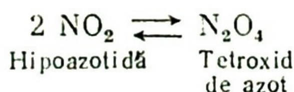
Proprietăți. Oxidul de azot este un gaz incolor, greu condensabil. Mirosul său nu poate fi perceput căci, îndată ce vine în contact cu aerul, oxidul de azot se combină cu oxigenul dînd hipoazotida:



$$\underset{\text{Oxid de azot}}{2\,NO} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Hipoazotidă}}{2\,NO_2} \qquad (1)$$

HIPOAZOTIDA, NO_2

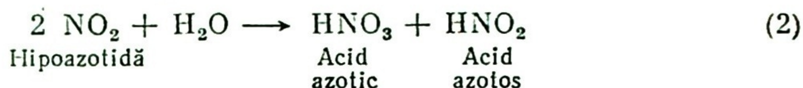
Hipoazotida este un gaz de culoare brună Intensitatea culorii variază în mod neașteptat cu temperatura: la 150° culoarea este brună neagră, la 20° este brună deschisă, iar la — 10° se depun cristale incolore. Variația aceasta a culorii se datorește reacției dintre două molecule de hipoazotidă, ducînd la tetroxid de azot incolor:



$$\underset{\text{Hipoazotidă}}{2\,NO_2} \rightleftarrows \underset{\text{Tetroxid de azot}}{N_2O_4}$$

La temperatura de aproximativ 0°, echilibrul este complet deplasat spre dreapta, iar la 150° spre stînga.

Hipoazotida se comportă ca anhidrida mixtă a acizilor azotic şi azotos. Ea reacţionează imediat cu apa, dînd ambii aceşti acizi:



$$2\,NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 \qquad (2)$$

Hipoazotidă — Acid azotic — Acid azotos

Reacţia nu se opreşte aici, căci acidul azotos este oxidat de hipoazotidă la acid azotic cu formare de oxid de azot:



$$HNO_2 + NO_2 \longrightarrow HNO_3 + NO \qquad (3)$$

Reacţia totală, care are loc, se poate formula ca sumă a reacţiilor (2) şi (3):



$$3\,NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3 + NO$$

Dacă este de faţă şi oxigen, oxidul de azot trece în hipoazotidă, conform ecuaţiei (1), iar hipoazotida reacţionează în continuare cu apa conform ecuaţiei (2). Întreaga cantitate de hipoazotidă este astfel transformată în acid azotic.

ACIDUL AZOTIC, HNO_3

Preparare. Acidul azotic se prepară prin absorbţia în apă a oxizilor de azot, aşa cum s-a arătat mai sus.

În industrie gazele conţinînd NO, provenind de la oxidarea amoniacului pe catalizatorul de platină, sînt conduse in *turnuri de oxidare*, în care oxidul de azot se combină cu oxigen şi cu apă, dînd acid azotic conform reacţiilor de mai sus. Se obţine astfel un acid azotic de circa 60%. În unele procedee se lucrează cu oxigen sub presiune, în loc de aer, obţinîndu-se acid azotic concentrat.

În ţara noastră acidul azotic este fabricat la Roznov, Făgăraş, Victoria, Craiova.

Proprietăţi. Acidul azotic pur este un lichid incolor, fumegător, cu densitatea 1,52 şi p.f. 86°. Acidul azotic numit fumans, din industrie, are de obicei concentraţia de 98% şi este colorat gălbui, din cauza unei mici cantităţi de hipoazotidă dizolvată. Pentru multe scopuri industriale, se utilizează un aşa-numit acid azotic concentrat, cu un conţinut de 67—69% HNO_3 şi densitatea 1,41. (Soluţiile mai concentrate de acid azotic fumegă la aer.)

Atomul de hidrogen din molecula acidului azotic este legat de oxigen; formula acidului azotic mai poate fi deci scrisă: $HO—NO_2$. Dacă atribuim sarcini formale, rezultă: $HO^-N^{5+}(O^{2-})_2$. În acidul azotic, starea de oxidaţie a atomului de azot este deci 5+.

Acidul azotic este un acid tare.

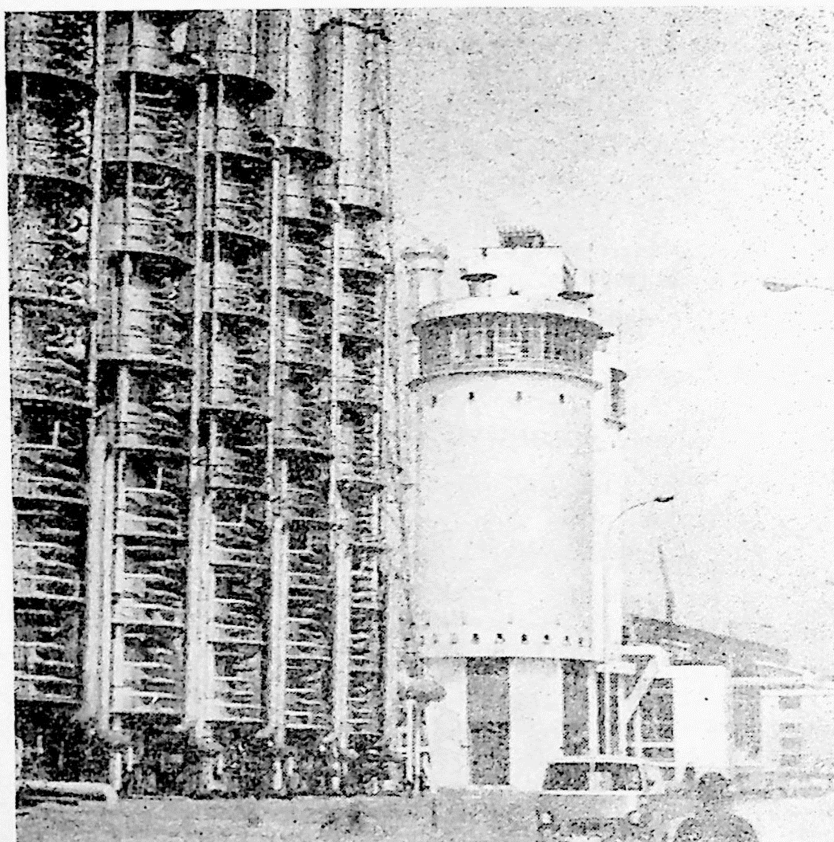


Fig. 58. Coloanele de absorbție ale instalației pentru fabricarea acidului azotic și turnul de granulare al azotatului de amoniu de la Combinatul Chimic Craiova.

Acidul azotic concentrat este un oxidant puternic. El oxidează sulful pînă la acid sulfuric, iar fosforul și arsenul, la acizii fosforic și arsenic. În aceste reacții, acidul azotic este redus la NO, N_2O_3 sau NO_2.

EXPERIENȚE. *a*. Un bețișor de brad aprins la un capăt, de asemenea un cărbune incandescent, continuă să ardă puternic, cînd sînt introduse într-o eprubetă conținînd puțin acid azotic fumans. Se degajă „vapori nitroși", adică hipoazotidă.

b. Cîteva picături de terebentină, turnate peste acid azotic fumans, ard cu flacără și mult fum.

Acidul azotic oxidează puternic multe substanțe organice, de exemplu pluta și cauciucul. Pe piele acidul azotic produce o colorație galbenă intensă datorită formării unor compuși nitrici (reacția xantoproteică), iar în cantitate mai mare produce arsuri ce se vindecă greu.

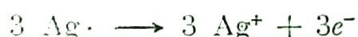
Acidul iodhidric este oxidat de acidul azotic pînă la iod; hidrogenul sulfurat explodează, cînd este introdus în acid azotic fumans.

Cu metalele care cedează ușor electroni (care trec ușor în ionii lor), cum sînt zincul și ferul, acidul azotic *diluat* reacționează la fel ca acizii clorhidric sau sulfuric dînd azotații respectivi și hidrogen:

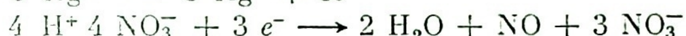


$$Zn + 2\ HNO_3 \longrightarrow H_2 + Zn(NO_3)_2$$

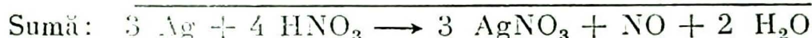
Metalele cum sînt cuprul și argintul se dizolvă în acid azotic formînd de asemenea azotați, dar electronii cedați de metal nu sînt acceptați de protonii cedați de acid, ci reduc acidul azotic la oxid de azot. Pentru o mai bună înțelegere, descompunem (formal) reacția în două reacții parțiale:



$$3\ Ag \cdot \longrightarrow 3\ Ag^+ + 3e^-$$



$$4\ H^+ 4\ NO_3^- + 3\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O + NO + 3\ NO_3^-$$



$$\text{Sumă:}\quad 3\ Ag + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

Numai cîteva metale, cum ar fi aurul și platina, nu se dizolvă în acid azotic. Acidul azotic poate fi astfel utilizat pentru a separa aurul de argint. Aurul și platina se dizolvă într-un amestec de acid clorhidric concentrat (3 părți) și acid azotic (1 parte), așa-numita *apă regală*.

Unele metale comune, cum sînt ferul, cromul și aluminiul, nu sînt atacate de acidul azotic concentrat (aluminiul nici de cel diluat). Pasivitatea lor se datorește probabil formării unui strat protector subțire, de oxizi, pe suprafață metalului.

Întrebuințări. Acidul azotic se fabrică în mari cantități, fiind utilizat pentru fabricarea îngrășămintelor agricole (în special a azotatului de amoniu), a explozivilor și a nitro-derivaților organici. De asemenea, el este utilizat ca oxidant în industria chimică organică.

Azotații (nitrații). Azotații tuturor metalelor sînt solubili în apă. Ei se obțin din metale și acid azotic, mai rar din oxizii, hidroxizii sau carbonații metalelor și acid azotic.

Azotații de calciu, sodiu și potasiu, cunoscuți sub numele de salpetru, se formează din deșeuri animale, prin acțiunea unor microorganisme și au fost multă vreme singura sursă de azotați. În natură se găsește un singur zăcămînt mare de azotat de sodiu, într-o regiune din Chile. Acest salpetru de Chile a fost exploatat la sfîrșitul sec. al 19-lea și începutul sec. 20, fiind utilizat ca îngrășămînt și ca materie primă pentru obținerea acidului azotic (prin tratare cu H_2SO_4 și distilare în vid). Importanța salpetrului de Chile a scăzut mult după descoperirea metodelor sintetice pentru obținerea amoniacului și a acidului azotic.

Printre azotați, cel mai important este azotatul de amoniu, NH_4NO_3, utilizat în mari cantități ca îngrășămînt agricol.

În soluție apoasă, azotații nu au proprietăți oxidante. Azotatul de potasiu, KNO_3 și azotatul de sodiu, $NaNO_3$ (mai puțin bun deoarece este higroscopic) sînt folosiți ca oxidanți, în stare topită (semănînd în această privință cu cloratul de potasiu).

EXPERIENȚĂ. În azotatul de potasiu topit pe flacăra unui arzător, într-un mic balon (p. t. 339°), se aruncă puțin sulf sau un cărbune de lemn aprins. Aceștia ard cu lumină vie.

Această experiență se va efectua luîndu-se măsuri de protecție. Se va folosi o cantitate mică de azotat de potasiu (0,5—1 g). *Se poartă ochelari de protecție și se lucrează în spatele unui ecran transparent de sticlă plexi.*

Pulberi și explozivi. Pulberea neagră, care a apărut în Europa în secolul al 13-lea, este un amestec de azotat de potasiu, cărbune de lemn și sulf, fin pulverizate (de ex. 75% salpetru, 15% cărbune și 10% sulf). Prin arderea violentă a sulfului și cărbunelui, pe seama oxigenului din azotatul de potasiu, se degajă CO_2, CO și N_2. Potasiul din azotat se regăsește sub formă de carbonat, sulfat și sulfură. Fumul produs de pulberea neagră, la ardere, se datorește acestor substanțe minerale. Un kilogram de pulbere neagră produce aproximativ 280 litri de gaze (reduse prin calcul la 0° și 1 atm). Temperatura de ardere fiind de aprox. 2400°, volumul gazelor, în momentul arderii pulberii, este de aproximativ 10 ori mai mare. Pe această enormă mărire de volum, într-un timp foarte scurt, se bazează efectele mecanice puternice produse de pulberi și explozivi.

Pulberea neagră tradițională a fost înlocuită, la sfîrșitul secolului trecut, de pulberea fără fum și de explozivii organici. Aceștia sînt substanțe organice (care conțin carbon și hidrogen) avînd în moleculă și grupe de atomi NO_2 (grupe nitro). În pulberea fără fum atît oxidantul cît și atomii ce sînt oxidați se găsesc în aceeași moleculă. Întreaga substanță se transformă în gaze. Un kilogram de pulbere fără fum (nitrat de celuloză) dă, la ardere, circa 750 litri gaze (de 0° și 1 atm).

Pentru a putea fi utilizate practic, pulberile și explozivii trebuie să fie relativ stabili, adică să nu se aprindă prin lovire slabă sau încălzire întîmplătoare. Pentru aprinderea pulberilor și explozivilor servesc așa-numiții explozivi inițiali. Unul dintre aceștia este fulminatul de mercur. O capsă de fulminat de mercur explodează la lovire și transmite explozia pulberii sau explozivului.

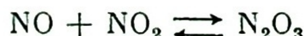
Pentru scopuri industriale (în mine și cariere) se utilizează drept explozivi amestecuri de azotat de amoniu cu explozivi organici. Azotatul de amoniu se descompune exploziv, sub influența unei capse de fulminat de mercur, conform următoarei ecuații chimice:



$$2\ NH_4NO_3 \longrightarrow 2\ N_2 + O_2 + 4\ H_2O$$

TRIOXIDUL DE AZOT, N_2O_3 ȘI ACIDUL AZOTOS, HNO_2

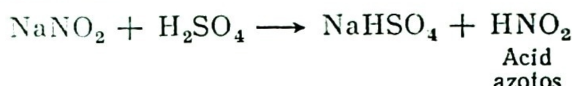
Trioxidul de azot se obține prin combinarea (reversibilă) a oxidului de azot cu hipoazotida:



$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

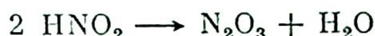
În laborator putem obține trioxid de azot din cupru (sau alt agent reducător, de ex. trioxid de arsen, As_2O_3) și acid azotic *concentrat*. (Cuprul dă, cu acid azotic diluat, NO; acesta este oxidat de acidul azotic concentrat, parțial la NO_2.)

Se mai formează trioxid de azot, în soluţie apoasă, prin acidularea unei soluţii de azotit de sodiu, rece, cu acid sulfuric diluat; rezultă întîi acid azotos care se transformă însă imediat în anhidrida sa, trioxidul de azot:



$$NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_2$$

Acid azotos

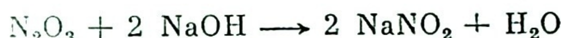


$$2\ HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Gazul dezvoltat, N_2O_3, se condensează, la —30°, sub forma unui lichid albastru închis. La încălzire, trioxidul de azot nu prezintă un punct de fierbere net, fiindcă se descompune uşor în oxid de azot şi hipoazotidă.

Acidul azotos nu poate fi obţinut în stare pură, ci numai în soluţie apoasă diluată.

Trioxidul de azot, sau un amestec de oxid de azot şi hipoazotidă, reacţionează cu hidroxidul de sodiu dînd azotit (nitrit) de sodiu:

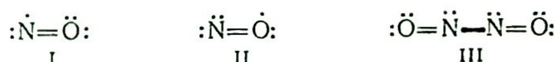


$$N_2O_3 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaNO_2 + H_2O$$

Azotitul de sodiu este o substanţă incoloră, cristalizată, ce se utilizează în industria organică, în special la fabricarea de coloranţi.

STRUCTURA COMPUŞILOR OXIGENAŢI AI AZOTULUI

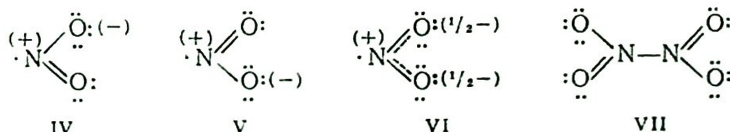
Oxidul de azot. Atomul liber de azot are cinci electroni de valenţă, iar atomul de oxigen are şase. Cîte doi electroni ai fiecărui atom contribuie la formarea unei duble legături între oxigen şi azot. În molecula oxidului de azot rămîne un electron impar (un orbital ocupat de un singur electron) fie la oxigen fie la azot:



I II III

Este probabil că nici formula I nici formula II nu redau corect structura moleculei de oxid de azot. Repartiţia electronilor este intermediară între I şi II. În stare gazoasă, la temperatura camerei, oxidul de azot are formula NO. La temperatură joasă se unesc două molecule spre a da o moleculă dublă (un dimer), cu formula III.

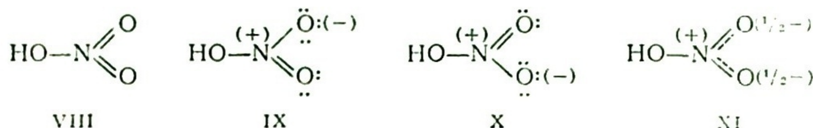
Hipoazotida. Molecula hipoazotidei posedă de asemenea un electron impar. Se pot scrie două formule ale hipoazotidei, IV şi V, în care unul dintre atomii de oxigen este dublu legat, iar celălalt este legat prin doi electroni, ambii proveniţi de la azot (legătură coordinativă). Măsurătorile fizice arată însă că distanţele dintre atomul de azot şi cei doi atomi de oxigen sînt egale ceea ce dovedeşte că ambii atomi de oxigen sînt legaţi la fel. Prin urmare nici formula IV nici V nu redau exact distribuţia electronilor în moleculă. Distribuţia electronilor este intermediară între formulele IV şi V, de ex. ca în VI:



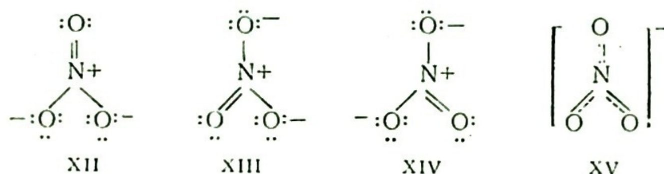
IV V VI VII

După cum s-a arătat mai sus, hipoazotida, NO_2, trece reversibil într-un dimer, tetroxidul de azot, N_2O_4, la temperatură joasă. Legătura dintre cele două molecule de hipoazotidă ia naştere prin electronul impar, aşa că tetroxidul de azot are formula VII sau, mai corect, o structură în care electronii dublelor legături sînt repartizaţi ca în formula VI.

Acidul azotic. Se credea înainte că acidul azotic are structura VIII. O asemenea structură este imposibilă, deoarece azotul, ca şi celelalte elemente din perioada a 2-a, nu poate avea pe ultimul strat mai mult decît opt electroni. De aceea s-a propus, pentru acidul azotic, structura IX. Cum însă măsurătorile fizice au arătat că cei doi atomi de oxigen, nelegaţi de hidrogen, din acidul azotic, sînt echivalenţi, structura reală a acidului azotic, comportă foarte probabil o distribuţie uniformă a electronilor între structurile IX şi X. Această distribuţie se poate reprezenta fie prin două formule (IX şi X), fie prin una singură, XI.



Ionul de azotat, NO_3^-. Măsurătorile fizice au arătat că cei patru atomi care compun ionul NO_3^- sînt situaţi în acelaşi plan şi că ionul are forma unui triunghi echilateral. Cele trei distanţe NO sînt deci egale între ele. Urmează de aici că nici una din cele trei structuri, XII, XIII şi XIV, nu redă corect distribuţia electronilor în ionul de azotat, ci că distribuţia este uniformă, ca în formula XV:



BIOCHIMIA AZOTULUI

Azotul se găseşte în toate fiinţele vii sub formă a nenumărate combinaţii organice, toate esenţiale pentru viaţă, printre care putem cita *proteinele* şi *acizii nucleici*.

Animalele şi plantele superioare nu pot asimila direct azot din aer. Această facultate extraordinară o au însă unele microorganisme, care se găsesc în pămîntul arabil bogat în humus. Unele dintre aceste microorganisme trăiesc pe rădăcinile unor plante din familia leguminoaselor cum este trifoiul.

Plantele extrag azotul din sol sub formă de săruri de amoniu sau de azotaţi. Ele transformă acest azot mineral în combinaţii organice, cu structuri complicate. Animalele extrag azotul combinat de care au nevoie, din plantele pe care le consumă.

După moartea animalelor şi a plantelor, azotul combinat din corpul lor se întoarce în sol. Această soartă o are şi azotul din excrementele animalelor. În cursul putrezirii intervin întîi *bacteriile de dezaminare*, care transformă azotul din combinaţiile organice în amoniac. Acesta este transfor-

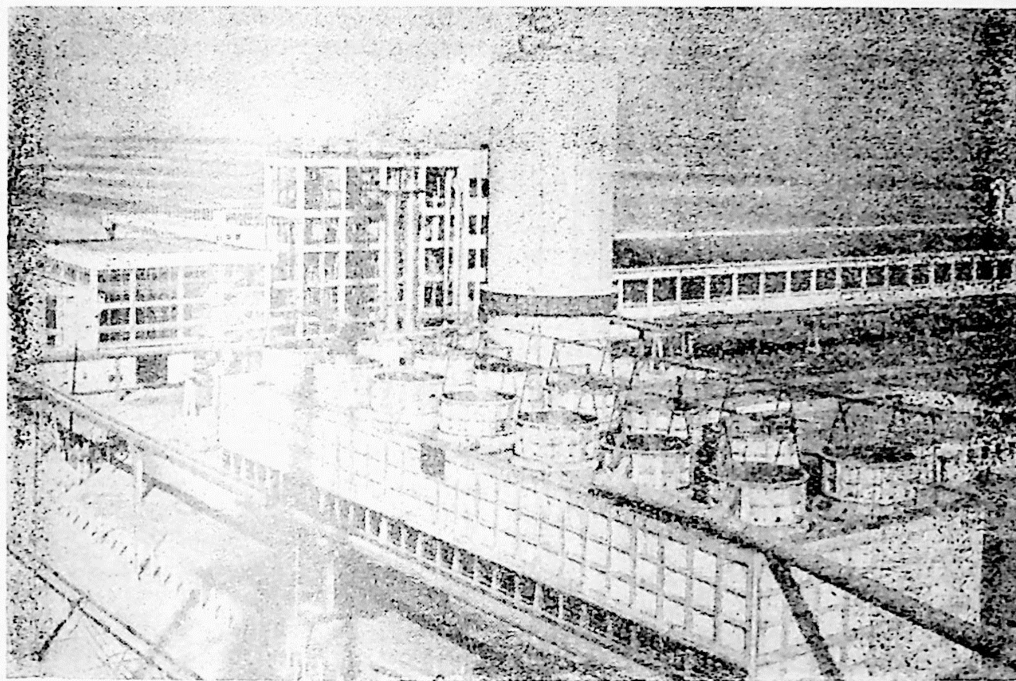


Fig. 59. Vedere parţială a Combinatului de îngrăşăminte chimice — Turnu-Măgurele.

mat, în parte, de către *bacteriile de nitrificare*, de asemenea mult răspîndite în natură, în ioni de azotat, NO_3^-, legaţi de cationii obişnuiţi din sol (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}). Datorită acestor reacţii biochimice se acumulează cantităţi relativ mari de săruri de amoniu şi azotaţi (salpetru) în locurile unde putrezeşte bălegarul. Trecerea aceasta a azotului din sol, prin intervenţia microorganismelor, în fiinţele vii superioare şi înapoi în sol constituie *circuitul mic al azotului în natură.*

În afară de microorganismele menţionate mai sus, trăiesc în sol şi *bacterii de denitrificare*, care transformă amoniacul, respectiv sărurile de amoniu, în azot molecular, N_2, pierdut pentru plante şi animale. Azotul asimilat de către plante ar dispărea deci cu timpul, dacă nu s-ar regenera prin acţiunea bacteriilor de asimilare ale moleculelor N_2 şi prin fenomenele electrice din atmosferă, care produc mici cantităţi de NO, NO_2 şi HNO_3, ce pătrund în sol împreună cu apa de ploaie. Aceste transformări alcătuiesc *circuitul mare al azotului în natură.*

ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

În terenurile cultivate de om, cantitatea de azot asimilabil extrasă de plante este mai mare decît aceea care se regenerează în sol în mod natural. De aceea este necesar să se adauge solului îngrăşăminte azotate minerale

sau animale (ultimele sînt importante și prin modificarea compoziției solului, grație humusului pe care îl conțin sau în care se transformă).

Principalul îngrășămînt mineral azotat este azotatul de amoniu. Cum acesta este higroscopic și delicvescent, el trebuie în prealabil granulat, sau uneori amestecat cu carbonat de calciu (piatră de var) mărunțit. El este păstrat în saci de material plastic impermeabile pentru apă. Așa cum s-a arătat mai înainte, uneori se aplică direct pe cîmp amoniac lichid, care se dizolvă direct în solul umed. Un alt îngrășămînt agricol foarte bun este ureea, $CO(NH_2)_2$.

În Republica Socialistă România există mari combinate producătoare de îngrășăminte agricole (azotat de amoniu și uree) în orașul Victoria, la Roznov, Turnu-Măgurele, Craiova și în alte locuri.

Pentru viața plantelor mai sînt necesare două elemente esențiale: fosforul (sub formă de fosfați solubili) și ionul de potasiu, K^+ (de obicei sub formă de clorură de potasiu , KCl). Despre îngrășămintele fosfatice se va vorbi mai departe.

EXERCIȚII

1. Știind că aerul conține 79% volume azot și 21% volume oxigen, să se calculeze compoziția exprimată în procente de masă.

2. Considerînd diametrul pămîntului de 12 700 km, iar presiunea atmosferică aprox. 1 kgf/cm², să se calculeze masa totală a aerului atmosferic și cantitatea de oxigen din atmosferă. (Se consideră compoziția invariabilă cu altitudinea.)

(*Indicație:* se va ține seama de compoziția aerului în procente de masă.)

3. Se trece aer, succesiv, prin tubușoare conținînd substanțe care rețin cantitativ oxigenul, bioxidul de carbon și vaporii de apă. Gazul rezultat are o densitate puțin mai mare decît azotul preparat prin descompunerea azotitului de amoniu. Explicați care este cauza acestei diferențe.

4. Într-o butelie de oțel cu pereții groși, care rezistă la 225 atm, avînd o capacitate de 40 litri, se închid 28 kg de azot lichid. Ce se întîmplă dacă butelia este lăsată într-o încăpere la 0°? (Se consideră că se aplică legile gazelor.)

(*Indicație:* un gaz lichefiat se evaporă complet dacă este încălzit peste temperatura lui critică.)

5. Într-un cilindru cu piston se găsește, la temperatură înaltă și presiune mare, un amestec de hidrogen, azot și amoniac, în prezența unui

catalizator care duce la stabilirea echilibrului. Cum se va deplasa echilibrul dacă volumul se măreşte prin mişcarea pistonului?

(*Indicaţie:* se aplică principiul lui Le Chatelier.)

6. Ce concentraţie are o soluţie de amoniac în apă, dacă 80 g din această soluţie neutralizează 60 g soluţie 20% de acid sulfuric?

7. Care oxid al azotului are densitatea relativă faţă de aer 1,038?

8. *a.* Este vreo diferenţă în modul de legare al celor patru atomi de oxigen în tetroxidul de azot?

b. Formulaţi repartiţia electronilor de legătură.

9. Ce volum ocupă, la 0° şi 1 atm, gazele rezultate prin descompunerea explozivă a 1 kg azotat de amoniu?

CAPITOLUL XVI

FOSFORUL ȘI ARSENUL

Grupa a V-a a sistemului periodic cuprinde următoarele elemente: azotul, fosforul, arsenul, stibiul (sau antimoniul) și bismutul. Ca și în celelalte grupe ale sistemului periodic, primul element, aparținînd perioadei a 2-a, este mult deosebit de elementele următoare ale grupei. Din cauza aceasta și din cauza importanței practice a combinațiilor sale, azotul a fost tratat într-un capitol separat.

FOSFORUL

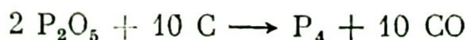
Stare naturală. Fosforul se găsește în natură numai sub formă de ioni de fosfat, PO_4^{3-}. Principalul mineral conținînd fosfor este *apatita*, o combinație cristalizată, care alături de ioni PO_4^{3-} conține și ioni F^- (uneori Cl^-) și ioni Ca^{2+}. Prin acțiunea lentă a agenților atmosferici (bioxid de carbon și apă) apatita se transformă în *fosforite*. Acestea sînt compuse în special din fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$ și dintr-o combinație semănînd cu apatita, dar în care în loc de F^- apar ionii HO^-. Principalele zăcăminte de fosfor din lume sînt cele din nordul Africii (din Tunis pînă în Maroc) și din U.R.S.S. (în peninsula Kola).

Fosfor se mai găsește și în organismele animale (în oase, dinți, țesuturi nervoase) și în plante.

Obținerea fosforului. Pentru obținerea fosforului se încălzește fosfatul de calciu (sau fosforite) cu bioxid de siliciu și cărbune, într-un cuptor electric cu electrozi de cărbune, la circa 2000°. Din bioxid de silciu și fosfat de calciu, rezultă silicat de calciu și *pentoxid de fosfor*; acesta este redus de cărbune la fosfor elementar:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 \longrightarrow 3\ CaSiO_3 + P_2O_5$$



$$2\ P_2O_5 + 10\ C \longrightarrow P_4 + 10\ CO$$

Fosforul format distilă din cuptorul electric și este condensat sub apă, pentru a evita aprinderea sa.

Forme alotropice şi proprietăţi fizice. Se cunosc două forme alotropice extreme ale fosforului: *fosforul alb* şi *fosforul negru*. Între acestea există şi două forme intermediare: *fosforul violet* şi *fosforul roşu*. Forma cea mai bogată în energie, şi deci cea mai reactivă, este fosforul alb; forma cea mai săracă în energie şi mai inertă chimic este fosforul negru.

Fosforul alb se prezintă ca o masă cristalină, de consistenţa cerii. El poate fi tăiat cu cuţitul (dar numai sub apă, din cauza pericolului de aprindere). Încălzit (de ex. într-o eprubetă cu apă), fosforul alb se topeşte la 44°, formînd un strat la fundul eprubetei. Se evaporă puţin chiar la temperatura camerei, ceea ce determină mirosul caracteristic de usturoi. Distilat uscat, într-o atmosferă de gaz inert, fierbe la 287°. Fosforul alb se dizolvă în sulfură de carbon, CS_2, nu însă în apă şi alcool. Prin măsurarea densităţii vaporilor, s-a determinat masa moleculară, care corespunde unei molecule P_4. S-a stabilit că aceasta are forma unui tetraedru regulat, în care cei patru atomi de fosfor sînt legaţi prin covalenţe (fig. 60).

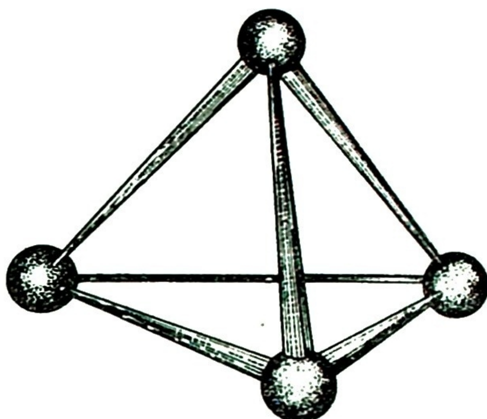


Fig. 60. Modelul spaţial al moleculei de fosfor alb (P_4).

Fosforul negru se obţine din fosforul alb, prin încălzire la 200°, sub presiunea enormă de 12 000 atm. Fosforul negru este constituit din molecule uriaşe (macromolecule), compuse dintr-un număr foarte mare de atomi de fosfor, uniţi între ei prin covalenţe.

Fosforul roşu se obţine prin încălzirea fosforului alb, la presiune normală, în absenţa aerului, la 250—300°. Structura fosforului roşu seamănă cu a fosforului negru, dar moleculele sînt mai mici şi mai puţin regulate.

Atît fosforul roşu cît şi cel negru nu sînt volatili şi deci nu au miros. Apoi aceste forme macromoleculare nu sînt solubile în nici un dizolvant. (Dizolvanţii nu pot rupe covalenţele care unesc atomii în macromolecule; soluţiile de fosfor alb conţin molecule P_4.)

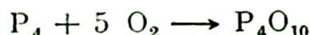
Proprietăţi chimice. Diferitele forme alotropice ale fosforului se deosebesc mult prin proprietăţile lor chimice. Fosforul alb este mult mai reactiv decît celelalte forme alotropice.

Fosforul alb reacţionează deosebit de uşor cu oxigenul şi cu alte cîteva elemente. Fosforul alb, topit, se aprinde la aer pe la 60°, cel roşu pe la 260°, în timp ce fosforul negru nu se aprinde la aer. Din cauza uşurinţei cu care se aprinde, fosforul alb trebuie conservat sub apă.

EXPERIENȚE. *a.* Într-o eprubetă largă se acoperă puțin fosfor alb cu apă caldă. Trimițînd, printr-un tub de sticlă, un curent de oxigen în fosforul topit, acesta arde sub apă.

b. Temperatura de aprindere depinde de gradul de diviziune a substanțelor. Fosforul fin divizat se aprinde chiar la temperatura camerei. Astfel, o hîrtie de filtru, udată cu o soluție de fosfor alb în sulfură de carbon, se aprinde spontan îndată ce se evaporă dizolvantul.

La arderea fosforului se formează pentoxid de fosfor:



$$P_4 + 5\ O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

Compusul se numește *pentoxid* deoarece formula lui brută este P_2O_5. (Uneori în locul formulei moleculare corecte P_4O_{10}, este folosită această formulă brută.)

Reacția de oxidare a fosforului decurge cu mare degajare de căldură (reacție exotermă). Dimpotrivă, după cum s-a arătat mai sus, azotul, primul element din grupa a V-a, s combină cu oxigenul numai la temperaturi foarte ridicate (reacție endotermă).

Fosforul alb (nu și celelalte forme alotropice), lăsat în contact cu aerul, emite o lumină slabă, vizibilă la întuneric. Aceasta este datorită unei oxidări lente, în care o parte din energie se degajă sub formă de lumină (fenomenul se numește *chimioluminescență*).

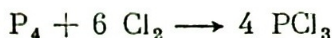
EXPERIENȚE. *a.* Într-un vas de sticlă se introduc cîteva bastoane de fosfor alb, înmuiate parțial în apă spre a evita o aprindere. Se poate ușor observa, la întuneric, că luminescența se datorește de fapt vaporilor de fosfor care înconjură bastoanele ca un văl și se desprind de pe suprafața lor, sub forma unor mici vîrteje, cînd se suflă aer în vas.

b. Cu o bucată de fosfor (ținută cu un clește sau o cîrpă udă, *nu cu mîna liberă!*) se scriu cîteva litere pe perete. Acestea apar luminoase la întuneric, în special cînd se trece ușor peste ele o cîrpă uscată, care îndepărtează oxizii formați.

c. Într-un balon de sticlă, încălzit pe o baie de apă la fierbere, se introduce vată de sticlă udată cu puțină apă și, peste aceasta, puțin fosfor. La fundul balonului se suflă, printr-un tub de sticlă, un curent slab de bioxid de carbon. La gura balonului, în locul unde vaporii de fosfor vin în contact cu aerul, se observă, la întuneric, o flacără verzuie. Flacăra este rece; se poate ține mîna în ea fără a simți o temperatură mai ridicată decît aceea a vaporilor venind din balon.

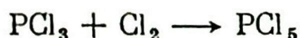
Fosforul alb este foarte toxic. Fosforul roșu și cel negru nu sînt toxici.

Fosforul reacționează ușor cu halogenii. Introdus în clor arde, dînd *triclorură de fosfor*:



$$P_4 + 6\ Cl_2 \longrightarrow 4\ PCl_3$$

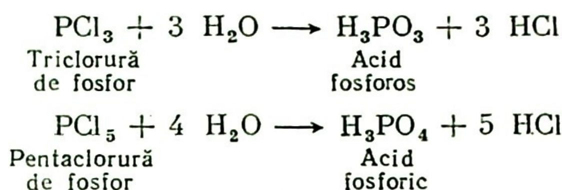
Cu clor mai mult se formează *pentaclorura de fosfor*:



$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

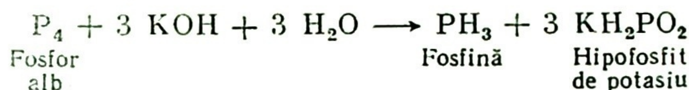
Triclorura de fosfor este un lichid cu p.f. 73°; pentaclorura de fosfor formează cristale ce se descompun în triclorură și clor, pe la 150°.

Ambele cloruri ale fosforului reacţionează violent cu apa, hidrolizîndu-se:



Fosforul se combină cu multe metale dînd *fosfuri* metalice.

Cu hidroxidul de sodiu sau de potasiu, în soluţie apoasă, fosforul reacţionează dînd *hidrogen fosforat (fosfină)* şi hipofosfit de potasiu (o sare a acidului hipofosforos):



Fosfina este un gaz toxic, urît mirositor. Cînd este pură nu se aprinde în contact cu aerul. Preparată prin metoda de mai sus, conţine însă puţină *difosfină*, P_2H_4, care se aprinde spontan la aer.

Fosfina, PH_3, este mult mai puţin bazică decît amoniacul, deşi se aseamănă structural mult cu acest compus. Fosfina formează ***săruri de fosfoniu*** (analoge sărurilor de amoniu) numai cu acizii foarte tari, dar aceste săruri se descompun (hidrolizează) complet, în contact cu apa.

Întrebuinţări. Cele mai mari cantităţi de fosfor alb sînt utilizate pentru fabricarea pentoxidului de fosfor şi, mai departe, a acidului fosforic. De asemenea el este întrebuinţat şi pentru obţinerea altor compuşi cu fosfor.

Fosforul roşu se foloseşte în pirotehnie şi la fabricarea suprafeţelor de frecare ale cutiilor de chibrituri (împreună cu sulfură de stibiu, sticlă pisată şi clei).

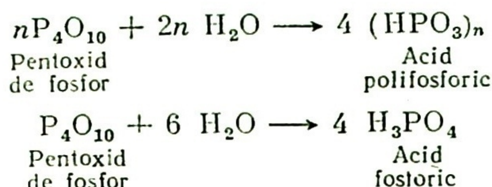
OXIZII ŞI OXIACIZII FOSFORULUI

Trioxidul de fosfor (formula brută P_2O_3) se obţine prin oxidarea lentă a fosforului alb, cu cantităţi insuficiente de aer, la temperatură joasă. Densitatea vaporilor corespunde formulei P_4O_6. Formează cristale albe cu p.t. 24°. Este toxic.

Pentoxidul de fosfor (formula brută P_2O_5) se obţine, după cum s-a mai spus, prin arderea fosforului alb sau roşu. Se prezintă sub forma unei pulberi albe ca zăpada, care la încălzire sublimează fără să se topească. Densitatea vaporilor corespunde formulei P_4O_{10}.

Pentoxidul de fosfor este foarte avid de apă. Aruncat în apă sfîrîie. El este cel mai puternic agent de uscare pentru gazele umede.

Cu puțină apă rece, pentoxidul de fosfor dă acid polifosforic; cu apă multă și caldă se formează acid fosforic:



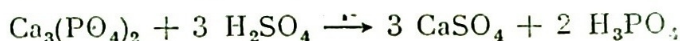
$$nP_4O_{10} + 2n\ H_2O \longrightarrow 4\ (HPO_3)_n$$

Pentoxid de fosfor — Acid polifosforic

$$P_4O_{10} + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ H_3PO_4$$

Pentoxid de fosfor — Acid fosforic

Acidul fosforic, H_3PO_4, se obține, în stare pură, așa cum s-a arătat mai sus, în reacțiile pentaclorurii sau pentoxidului de fosfor cu apa. Un acid fosforic mai puțin pur se fabrică industrial prin tratarea cu acid sulfuric a fosfatului de calciu, provenit din fosforite sau din oase calcinate (pentru a distruge componentele organice):



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

Acidul fosforic obținut prin aceste metode este un lichid siropos, higroscopic, cu un conținut de circa 85% H_3PO_4.

Acidul fosforic pur formează cristale cu p.t. 42°. Nu este volatil, nici la temperatură ridicată.

Acidul fosforic este un derivat al fosforului în starea cea mai înaltă de oxidație (5+), care este starea cea mai stabilă. De aceea reducerea acidului fosforic sau fosfaților reușește numai în condiții foarte energice (vezi mai înainte prepararea fosforului).

Acidul fosforic este un acid mai slab decît acizii clorhidric sau sulfuric. Cei trei atomi de hidrogen ai acidului fosforic ionizează succesiv. La dizolvare în apă ionizează imediat și aproape complet un singur hidrogen:



$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

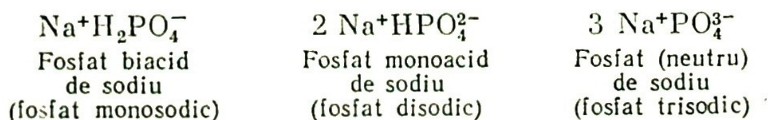
Ionul de fosfat biacid, $H_2PO_4^-$, nu ionizează decît în soluții foarte diluate:



$$H_3PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

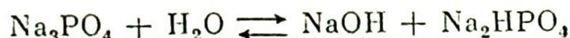
Ionul de fosfat monoacid nu ionizează în soluție apoasă.

Fiind un acid tribazic, acidul fosforic poate forma trei serii de săruri, de ex.:



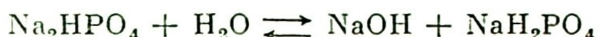
$Na^+H_2PO_4^-$	$2\ Na^+HPO_4^{2-}$	$3\ Na^+PO_4^{3-}$
Fosfat biacid de sodiu (fosfat monosodic)	Fosfat monoacid de sodiu (fosfat disodic)	Fosfat (neutru) de sodiu (fosfat trisodic)

În soluție apoasă sînt stabili fosfații mono- și disodici. Fosfatul trisodic hidrolizează complet:



$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + Na_2HPO_4$$

Soluţia de fosfat trisodic se comportă deci ca o soluţie de hidroxid de sodiu şi fosfat disodic (echilibrul este complet deplasat spre dreapta). Fosfatul disodic este şi el slab hidrolizat în soluţie apoasă:



$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaH_2PO_4$$

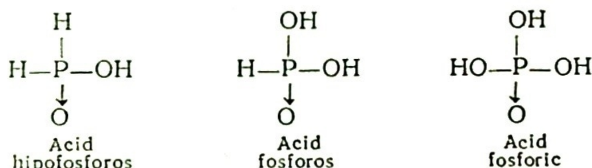
Soluţia sa este numai slab bazică; echilibrul este numai parţial deplasat spre dreapta.

Cu excepţia fosfaţilor metalelor alcaline, fosfaţii celorlalte metale sînt insolubili.

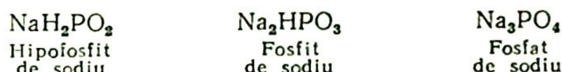
Fosfatul de calciu nu are formula $Ca_3(PO_4)_2$, cum se credea înainte, ci este un compus din clasa apatitelor. Apatitele sînt combinaţii cristalizate, existînd numai în stare solidă, a căror reţea este compusă din 5 ioni Ca^{2+} şi 3 ioni PO_4^{3-}. Sarcina pozitivă suplimentară este compensată de un anion monovalent străin, de ex. F^- în *fluor-apatite*, Cl^- în *clor-apatite* sau HO^- în *hidroxi-apatite*. Aşa-numitul fosfat de calciu este în realitate o hidroxi-apatită, $(Ca^{2+})_5(PO_4^{3-})_3\,HO^-$.

Oasele animalelor sînt compuse din hidroxi-apatită, înglobată într-o substanţă organică (colagen). Dinţii conţin şi fluor-apatită.

Acidul hipofosforos, H_3PO_2 şi acidul fosforos, H_3PO_3. În afară de acidul fosforic, mai există încă doi acizi cu un singur atom de fosfor în moleculă. Sînt date aici formulele celor trei acizi:

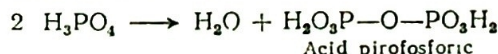


După cum se vede în molecula acidului hipofosforos doi atomi de hidrogen sînt legaţi de fosfor, iar al treilea de oxigen. La acidul fosforos, un atom de hidrogen este legat de fosfor, iar ceilalţi doi de oxigen. Acidul fosforic are toţi cei trei atomi de hidrogen legaţi de oxigen. Numai atomii de hidrogen care sînt legaţi de oxigen pot ioniza în soluţie (adică au proprietăţi acide). De aceea, acidul hipofosforos este un acid monobazic, acidul fosforos este un acid bibazic, iar acidul fosforic este un acid tribazic. Aceşti acizi dau naştere următoarelor săruri neutre de sodiu:



Acizii hipofosforos şi fosforos, precum şi sărurile lor, sînt agenţi reducători. Ei se oxidează la acidul fosforic sau la fosfaţi.

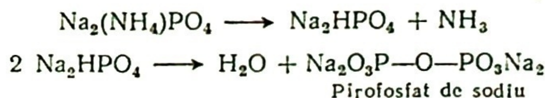
Acidul pirofosforic şi acizii polifosforici. Prin încălzirea acidului fosforic, la 200°, se elimină apă şi se obţine acid pirofosforic (amestecat cu acizi polifosforici):



$$2\,H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + H_2O_3P{-}O{-}PO_3H_2$$

Acid pirofosforic

Pirofosfaţii se obţin prin calcinarea (încălzirea la roşu) a fosfatului disodic sau a fosfatului de sodiu şi amoniu, care disociază întîi în fosfat disodic:

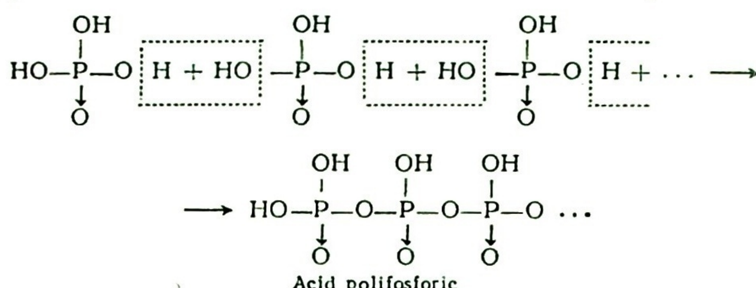


$$Na_2(NH_4)PO_4 \longrightarrow Na_2HPO_4 + NH_3$$

$$2\,Na_2HPO_4 \longrightarrow H_2O + Na_2O_3P{-}O{-}PO_3Na_2$$

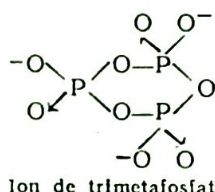
Pirofosfat de sodiu

Prin încălzirea acidului fosforic la 350° sau mai sus se obține un amestec de acizi polifosforici. Aceștia se formează din mai multe molecule de acid fosforic prin eliminare de apă:

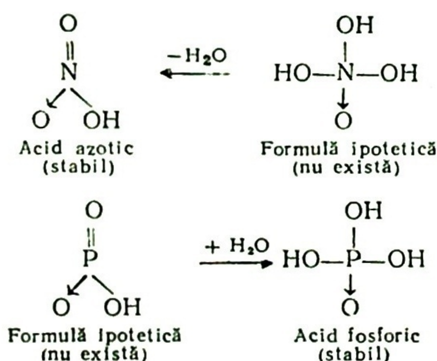


Acid polifosforic

Încălzind, la diferite temperaturi, fosfatul monosodic, NaH_2PO_4, se obține un amestec de *polifosfați de sodiu*. Au fost izolați mai mulți polifosfați, deosebiți atît prin numărul de resturi de fosfat conținute în moleculele mari formate, cît și prin forma acestor molecule. Unii dintre acești polifosfați sînt compuși din molecule în formă de inele, cum este de ex. cea reprezentată mai jos. Aceștia se numesc *metafosfați*. Alții (numiți polifosfați) sînt compuși din molecule liniare, conținînd cîteva sute sau mii de resturi de fosfat, legate între ele în modul formulat mai sus.


Ion de trimetafosfat

Structura compușilor oxigenați ai fosforului. Principala deosebire dintre structura compușilor azotului și structura compușilor fosforului este determinată de faptul că azotul este capabil să formeze duble legături (legături de patru electroni) cu oxigenul (de ex. N=O) sau cu alte elemente (N=C, N=N), în timp ce fosforul nu poate forma asemenea legături. Formarea de duble legături este o particularitate a elementelor din perioada a 2-a. Așa se explică, de exemplu, diferența dintre structura acidului azotic și cea a acidului fosforic:



Acid azotic (stabil) — Formulă ipotetică (nu există)

Formulă ipotetică (nu există) — Acid fosforic (stabil)

O deosebire similară se observă și între oxizii azotului și cei ai fosforului. Primii au structuri în care intervin duble legături și în consecință sînt substanțe gazoase, cu molecule mici; cei din urmă nu conțin duble legături, au structuri mai complicate și molecule mari și de aceea sînt substanțe solide, nevolatile.

Întrebuinţările acidului fosforic şi ale fosfaţilor. Principala utilizare a acidului fosforic este aceea de materie primă pentru industria îngrăşămintelor cu fosfor. În afară de aceasta, el mai este folosit pentru curăţirea suprafeţelor metalelor, şi în industria alimentară.

Sărurile de calciu şi sodiu, acide sau neutre, ale acidului fosforic, au căpătat o importanţă mare pentru industria alimentară. Ele sînt folosite pentru prepararea unor prafuri de copt şi pentru fabricarea limonadelor şi marmeladei. Prezenţa lor în alimente nu este dăunătoare ci, dimpotrivă, folositoare, deoarece fosfaţii iau parte în organism la formarea oaselor, a ţesuturilor şi a substanţei nervoase. De altfel, ei sînt folosiţi în medicină pentru stimularea dezvoltării sistemului osos şi în tratarea unor boli nervoase.

Fosfaţii acizi de calciu constituie, aşa cum vom vedea mai departe, principalele componente ale îngrăşămintelor cu fosfor. Fosfatul neutru de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$ (fosfat tricalcic), este folosit în diferite preparate farmaceutice, în cosmetică, în industria ceramică şi la obţinerea pastei de dinţi.

Fosfaţii acizi de amoniu sînt şi ei componente preţioase ale unor îngrăşăminte agricole. Ei conţin, alături de fosfor, şi un alt element necesar dezvoltării plantelor: azotul.

DIN BIOCHIMIA FOSFORULUI

Fosforul alb, hidrogenul fosforat şi compuşii oxigenaţi în care fosforul se găseşte în stare de oxidaţie inferioară (ca trioxidul de fosfor, acidul hipofosforos şi acidul fosforos, precum şi sărurile lor) sînt otrăvuri puternice pentru organismul animal. Dimpotrivă, acidul fosforic, sub forma ionilor de fosfat, PO_4^{3-}, nu numai că nu este toxic, dar este o componentă indispensabilă şi nelipsită a oricărei celule vii.

În organismul animal se găsesc atît fosfaţi anorganici (în sînge, oase şi dinţi) cît şi compuşi organici conţinînd restul de fosfat legat, printr-unul din atomii săi de oxigen, de un atom de carbon al restului unei molecule organice (aceşti compuşi sînt numiţi esteri ai acidului fosforic).

Fosforul, sub formă de fosfaţi anorganici sau organici, este luat de animale o dată cu hrana din plante şi apoi încorporat în propriile lor organisme. Plantele iau fosforul necesar vieţii lor din sol. Plantele nu pot asimila apatita care, după cum s-a mai spus, este principalul mineral din sol, iar fosforitele sînt absorbite de plante numai după ce au fost solubilizate de diferiţi acizi organici secretaţi de rădăcinile acestora. În solurile secătuite prin culturi îndelungate este necesar să se adauge fosfaţi, într-o formă uşor solubilă.

Îngrăşămintele cu fosfor se fabrică în mari combinate, la Năvodari, Turnu-Măgurele, Valea Călugărească. Cele mai mari cantităţi se obţin prin

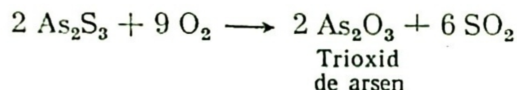
tratarea fosforitelor cu acid sulfuric. Componentele active din aceste îngrășăminte numite *superfosfați*, sînt fosfatul monoacid de calciu, $CaHPO_4$ și fosfatul biacid de calciu, $Ca(H_2PO_4)_2$. Primul este solubil numai în acizi slabi cum este acidul citric (acidul organic din lămîi și din multe alte plante); cel din urmă este solubil și în apă și este deci mai ușor asimilabil de către plante. Calitatea unui superfosfat se apreciază după solubilitatea sa în acid citric, respectiv în apă.

Îngrășăminte importante sînt, așa cum s-a arătat mai înainte, și fosfații acizi de amoniu, $(NH_4)H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$, obținuți din amoniac și acid fosforic. Primul este folosit, în general, în amestec cu sulfatul de amoniu (în așa-numitele îngrășăminte mixte).

ARSENUL, As

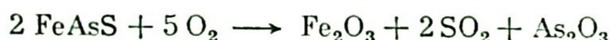
Stare naturală. Arsenul este mai puțin răspîndit în natură decît fosforul. Principalele minerale sînt cele două sulfuri de arsen, *realgarul*, As_4S_4, și *auripigmentul*, As_2S_3, precum și unele arseniuri-sulfuri mixte metalice, cum este *arsenopirita*, FeAsS.

Pirita (sulfura de fer naturală, FeS_2) conține adesea cantități mai mari sau mai mici de arsenopirită și de alte minerale conținînd arsen. La arderea (prăjirea) acestor minerale, în vederea obținerii bioxidului de sulf și a acidului sulfuric, arsenul se transformă în trioxid de arsen.



$$2\,As_2S_3 + 9\,O_2 \longrightarrow 2\,As_2O_3 + 6\,SO_2$$

Trioxid de arsen



$$2\,FeAsS + 5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2O_3$$

Trioxidul de arsen este o impuritate nedorită la fabricarea acidului sulfuric, pe de o parte pentru că inactivează catalizatorul (în procedeul prin contact), pe de altă parte pentru că rămîne în acidul sulfuric, care devine astfel toxic. De aceea, în fabricile de acid sulfuric trioxidul de arsen este îndepărtat cu grijă.

Arsenul elementar. Arsenul se obține ușor prin reducerea trioxidului de arsen cu cărbune, la încălzire:



$$2\,As_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,As + 3\,CO_2$$

EXPERIENȚĂ. Un tubușor de sticlă cu diametru de 3—5 mm se închide în flacără la un capăt, astfel încît să se termine într-un con ascuțit. Se introduce, în partea ascuțită, puțin trioxid de arsen și deasupra acestuia praf de cărbune de lemn. Se încălzește în flacără întîi cărbunele, astfel ca vaporii de trioxid de arsen să fie nevoiți să străbată stratul de cărbune cald, în care se reduc. În partea rece a tubului se depune o oglindă lucioasă de arsen negru-brun. *Se va evita să se respire deasupra tubușorului deoarece vaporii de* As_2O_3 *sînt toxici*.

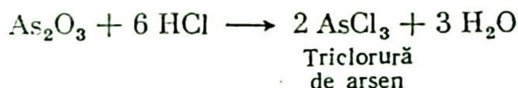
Se cunosc două forme alotropice ale arsenului, *arsenul metalic*, stabil și *arsenul galben*, instabil.

Arsenul metalic se prezintă sub formă de cristale albe ca argintul, cu luciu metalic, ușor de sfărîmat în mojar, insolubile în sulfura de carbon și în alți dizolvanți. Sublimează, fără a se topi, la 633° (într-o atmosferă de gaz inert, căci la aer arde dînd trioxid de arsen).

Cu tot aspectul său metalic, arsenul nu este un metal adevărat. Conductibilitatea sa electrică este relativ mică (de 40 de ori mai mică decît aceea a argintului).

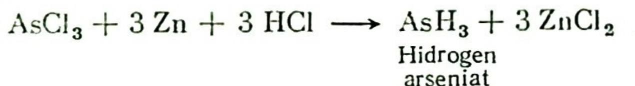
Vaporii de arsen (peste 800°) au culoare galbenă și sînt compuși din molecule As_4, cu structură tetraedrică asemănătoare cu aceea a fosforului alb (vezi fig. 60). Răciți brusc, cu azot lichid, vaporii de arsen se condensează sub formă de *arsen galben*, o substanță moale ca ceara, mirosind a usturoi ca fosforul alb. Arsenul galben este foarte instabil, transformîndu-se spontan la temperatura camerei, mai repede încă la lumină, în arsen metalic.

Hidrogenul arseniat. AsH_3. Trioxidul de arsen și alte combinații conținînd acest element, tratate cu acid clorhidric se transformă în triclorură de arsen:



$$As_2O_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$$

Dacă se adaugă un metal, de ex. zinc, triclorura de arsen este redusă la hidrogen arseniat:



$$AsCl_3 + 3\,Zn + 3\,HCl \longrightarrow AsH_3 + 3\,ZnCl_2$$

Hidrogenul arseniat este un gaz incolor, cu miros neplăcut. El este foarte toxic. Prin încălzire la circa 300°, hidrogenul arseniat se descompune ușor și complet în elemente:



$$2\,AsH_3 \longrightarrow 2\,As + 3\,H_2$$

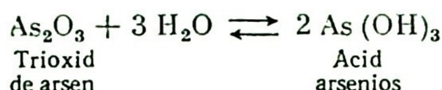
Reacția aceasta se utilizează pentru recunoașterea analitică a arsenului, de ex. în chimia legală. Substanța care conține arsen (resturi de organe etc.) se tratează cu acid clorhidric concentrat și clorat de potasiu, pentru a oxida compușii organici și a transforma arsenul în triclorură de arsen. Se adaugă apoi zinc și acid clorhidric și se conduce gazul degajat printr-un tub de sticlă, subțiat într-un punct al său și încălzit cu o flacără în acest punct. Arsenul metalic se depune în locul încălzit, sub forma unei oglinzi negre (*proba lui Marsh*).

EXPERIENȚĂ. Mai simplu, reacția de mai sus poate fi condusă astfel: într-o eprubetă se introduc un grăunte de zinc, substanța conținînd arsen (de ex. puțin trioxid de arsen) și acid clorhidric. Se astupă eprubeta cu un dop străbătut de un tub de sticlă, îngustat la un cap prin tragere în flacără, și se aprinde gazul la capătul tubului. Hidrogenul arseniat arde cu flacără albastră, dînd trioxid de arsen și apă. Dacă se ține în flacără un obiect rece, de ex. o capsulă de porțelan lucioasă, se depune arsen metalic, sub forma unei pete negre intense. (Fenomenul seamănă cu depunerea de funingine dintr-o flacără; este probabil că hidrogenul arseniat este descompus în elemente, în flacăra de hidrogen, înainte de a arde; vezi și arderea incompletă a hidrogenului sulfurat, pagina 155.)

Trioxidul de arsen şi oxiacizii arsenului. Cea mai cunoscută combinaţie a arsenului este *trioxidul de arsen*, a cărui obţinere din sulfurile de arsen, prin ardere, a fost descrisă mai sus.

Trioxidul de arsen se prezintă ca o pulbere albă, care se volatilizează la încălzire fără a se topi (sublimare). Proprietatea aceasta a trioxidului de arsen serveşte la purificarea sa. Densitatea vaporilor corespunde formulei As_4O_6. Arsenul se aseamănă deci, şi în această privinţă, cu fosforul.

Trioxidul de arsen este puţin solubil în apă. Soluţia înroşeşte slab hîrtia de turnesol; *acidul arsenios* pe care îl conţine este un acid slab:



$$As_2O_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,As(OH)_3$$

Trioxid de arsen — Acid arsenios

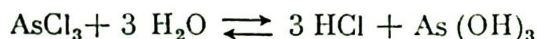
Cu hidroxizii alcalini, de ex. cu NaOH, trioxidul de arsen reacţionează uşor dînd *arseniţi*, de ex. $As(ONa)_3$.

Oxidat cu acid azotic diluat, trioxidul de arsen se transformă în *acid arsenic*, H_3AsO_4. Acidul arsenic este un acid mai tare decît acidul arsenios; este uşor solubil în apă şi se aseamănă, în multe din reacţiile sale, cu acidul fosforic.

Trioxidul de arsen este foarte toxic. De aceea este folosit la stîrpirea micilor animale nocive (de unde numele de *şoricioaică*). Acidul arsenic (spre deosebire de acidul fosforic) este de asemenea toxic, fiindcă este redus, în organismul animal, la combinaţii ale arsenului trivalent.

Unele medicamente preţioase, printre care *salvarsanul* folosit în terapia sifilisului, sînt derivaţi organici ai arsenului, cu structuri complicate.

Triclorura de arsen. Prin introducerea de acid clorhidric gazos în trioxid de arsen, la uşoară încălzire, se formează *triclorura de arsen*, $AsCl_3$. Aceasta este un lichid incolor, cu miros puternic înecăcios. La aer, triclorura de arsen fumegă, din cauza uşurinţei cu care se hidrolizează cu vaporii de apă din atmosferă. Cu apă multă are loc hidroliza ducînd la acid arsenios sau, mai exact, la trioxid de arsen:



$$AsCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 3\,HCl + As(OH)_3$$



$$2\,As(OH)_3 \longrightarrow As_2O_3 + 3\,H_2O$$

Soluţia de triclorură de arsen, în apă puţină conţinînd şi acid clorhidric, este ionizată ca o halogenură metalică:



$$AsCl_3 \longrightarrow As^{3+} + 3\,Cl^-$$

După cum se vede, triclorura de arsen se comportă în unele reacţii ca o clorură de nemetal (asemănîndu-se în aceasta cu PCl_3), în altele ca o

clorură metalică. Așa de ex. dacă se introduce hidrogen sulfurat într-o soluție de $AsCl_3$ (sau de As_2O_3) acidulată cu HCl, se precipită *sulfură de arsen:*



$$2\ As^{3+} + 3\ H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\ H^+$$

Sulfura de arsen astfel precipitată se prezintă ca o pulbere galbenă; acest precipitat servește în chimia analitică pentru recunoașterea arsenului.

EXERCIȚII

1. Ce volum de aer, de 0° și 1 atm, este necesar pentru a oxida cantitativ 1 kg de fosfor?

2. Cîți electroni sînt pe învelișul exterior al atomului de fosfor în următoarele combinații: hidrogenul fosforat, acidul hipofosforos și acidul fosforos?

3. Ce concentrație procentuală în acid fosforic și acid clorhidric are soluția rezultată prin dizolvarea unei cantități de 8,34 g pentaclorură de fosfor în 200 g apă?

4. Care este densitatea relativă față de aer a hidrogenului arseniat (AsH_3)?

CAPITOLUL XVII

CARBONUL ȘI SILICIUL

Carbonul și *siliciul* sînt primele două elemente din grupa a IV-a a sistemului periodic. Celelalte elemente ale acestei grupe sînt: *germaniul*, *staniul* și *plumbul*. Ultimele două sînt metale tipice; germaniul are un caracter chimic intermediar, mai mult nemetalic.

În nici una din grupele sistemului periodic, diferențele între elementele componente nu sînt atît de pronunțate ca în grupa a IV-a. Carbonul este mult deosebit de siliciu, iar aceste două elemente, la rîndul lor, au proprietăți mult diferite de ale staniului și plumbului.

CARBONUL

Stare naturală. În natură se găsește carbon necombinat, sub formă de *diamant* și de *grafit*. Ambele apar, în cantități mici, în straturi magmatice, adică în straturi geologice provenite direct din solidificarea materiei lichide incandescente (magma) din interiorul planetei noastre.

În atmosferă se găsește carbon sub formă de bioxid de carbon, CO_2, în concentrație de circa 0,03% volume. Bioxidul de carbon din atmosferă joacă un rol extrem de important în natură, căci de prezența sa depinde viața plantelor și, indirect, a animalelor de pe glob. Bioxid de carbon se găsește și dizolvat în apele minerale.

În epocile geologice trecute s-au depus, în scoarța pămîntului, zăcăminte uriașe de materiale bogate în carbon, provenite în majoritate din vegetale și microorganisme moarte și numai într-o mică măsură din animale. Principalele materiale fosile de acest fel, exploatate în prezent de om, sînt *cărbunii* și *petrolul*.

Gazele naturale combustibile conțin de asemenea carbon.

Se mai găsește carbon în unele roci ale scoarței pămîntului, sub formă de carbonați, cum sînt *piatra de var* (calcarul) și *marmura* (carbonat de calciu, $CaCO_3$), *magnezita* (carbonat de magneziu, $MgCO_3$), *dolomita* [carbonat dublu de calciu și magneziu, $CaMg(CO_3)_2$] și *sideroza* ($FeCO_3$).

De asemenea, carbonul este o componentă esențială a materiei din plante și animale.

Diamantul și grafitul. Diamantul și grafitul sînt două forme alotropice ale carbonului. Ele se deosebesc mult prin aspectul, proprietățile și structura lor cristalină.

Diamantul, incolor și străveziu cînd este pur, este cel mai dur dintre toate mineralele (el zgîrie toate celelalte minerale). Pe această proprietate se bazează utilizarea diamantului (de obicei a unor varietăți impure, mai ieftine) pentru tăierea sticlei și fabricarea de scule ce servesc la prelucrarea metalelor și la forarea rocilor dure. Cu pulbere de diamant se șlefuiesc pietrele prețioase dure (printre care și diamantul însuși).

Diamantul are un indice de refracție mare. Aceasta determină strălucirea lui puternică, mult apreciată în utilizarea diamantului ca piatră prețioasă pentru podoabe. Pentru a i se mări strălucirea, cristalul de diamant este șlefuit în forme geometrice regulate cu multe fațete. În comerțul de diamante (și alte pietre prețioase) se utilizează ca unitate de greutate *caratul*, egal cu 0,2 grame.

Diamantul este rău conducător de căldură și electricitate. Densitatea lui este 3,5 g/cm³.

Grafitul natural are aspectul unei mase cenușii, opace, cu luciu metalic, grasă la pipăit. Este bun conducător de căldură și electricitate. Grafitul este moale. El are aceeași duritate ca talcul, un silicat considerat ca cel mai moale dintre minerale; poate fi zgîriat cu unghia. Pe hîrtie, grafitul lasă o dîră cenușie, proprietate datorită căreia este utilizat pentru fabricarea creioanelor. Densitatea grafitului este 2,2 g/cm³.

Grafitul este forma alotropică stabilă, iar diamantul cea nestabilă. Încălzit mai mult timp, în absența aerului, diamantul se transformă în grafit. Ambele forme alotropice ale carbonului sînt foarte puțin reactive; se aprind abia pe la 800° și nu sînt atacate de acizi, nici de baze tari și numai cu greu de agenții oxidanți la cald.

Diamantul cristalizează sub formă de octaedri (figuri geometrice cu opt fețe); grafitul natural se găsește uneori sub formă de prisme cu baza hexagonală ce se spintecă ușor în straturi paralele cu baza (clivează).

Rețelele cristaline ale diamantului și grafitului sînt mult deosebite una de alta, ceea ce explică diferențele dintre proprietățile celor două forme alotropice.

Atomii de carbon din diamant sînt legați între ei prin covalențe obișnuite (legături de doi electroni). Fiecare atom este legat de alți patru atomi, astfel încît se află în centrul unui tetraedru regulat ale cărui colțuri sînt ocupate de atomi de carbon. Construcția aceasta se continuă în tot cristalul (fig. 61). Cristalul de diamant formează astfel o uriașă moleculă. Covalența fiind cea mai puternică

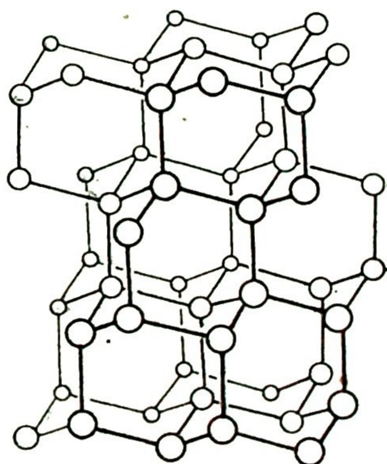


Fig. 61. Rețeaua cristalină a diamantului.

dintre legăturile chimice, structura aceasta explică duritatea excepțională a diamantului.

Cristalele de grafit sînt compuse din straturi de atomi de carbon legați covalent, în care fiecare atom este înconjurat de alți trei, aflați în același

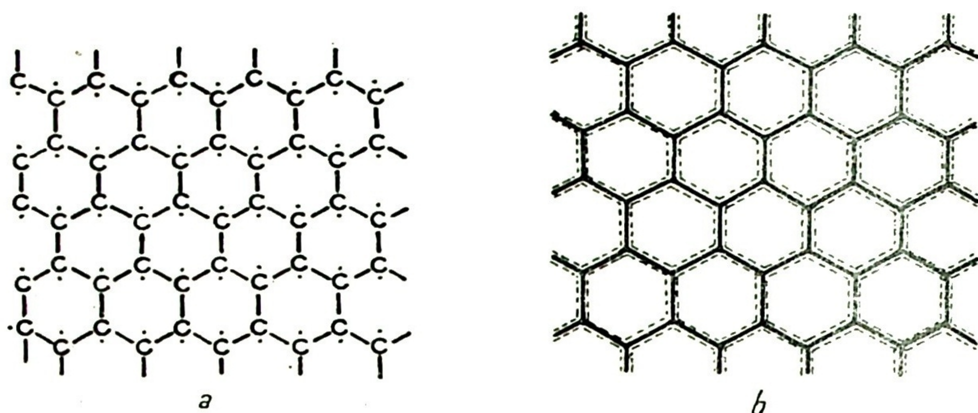


Fig. 62. Un strat de atomi dintr-un cristal de grafit:
a. Un plan de atomi de carbon din grafit, cu cîte un electron localizat la fiecare atom; *b.* o imagine mai corectă, reprezentînd repartizarea electronilor mobili.

plan cu el. Rezultă astfel o structură compusă din hexagoane regulate, plane de atomi de carbon (fig. 62). Se știe că atomul de carbon are patru electroni de valență. Prin formarea celor trei covalențe, rămîne la fiecare atom de carbon cîte un electron. În figura 62, *a* acest electron este desenat lîngă fiecare atom de carbon. În realitate acești electroni nu sînt localizați, nu aparțin fiecare unui anumit atom de carbon, ci au o mare libertate de mișcare. Ei formează niște nori electronici, care se întind în întreg planul de atomi de carbon (fig. 62, *b*). Existența acestor electroni mobili în cristalul de grafit explică conductibilitatea bună a căldurii și electricității și opacitatea față de lumină.

Cristalul de grafit este compus dintr-un număr mare de straturi de felul celui reprezentat în figura 62, *b*, așezate paralel. Distanța dintre straturi este mult mai mare decît aceea a unei covalențe normale, și anume corespunde distanței dintre două molecule legate prin forțe moleculare slabe. Acest lucru explică ușurința cu care grafitul clivează pe o anumită direcție.

Diamantul și grafitul nu pot fi topite. Pentru distrugerea rețelei lor cristaline este nevoie să fie rupte covalențe, ceea ce necesită o temperatură foarte ridicată, de circa 3500°. La această temperatură ridicată (de ex. într-un arc electric, între electrozi de cărbune), se formează direct vapori compuși din atomi de carbon.

S-au făcut multe încercări de a fabrica diamante sintetice. S-a reușit pînă în prezent să se obțină numai diamante mici (circa 50 mg), de culoare

neagră, încălzind grafit la circa 3000°, sub presiune de 100 000 kgf/cm². Această presiune enormă este necesară căci, în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, presiunea favorizează transformarea în forma cristalină cu densitatea mai mare (adică avînd atomii orînduiți mai compact în rețea).

Cărbunii naturali, numiți și *cărbuni fosili* sau *cărbuni de pămînt*, s-au format, în cursul erelor geologice, din plante. Sub acțiunea unor microorganisme, apoi la temperatura și presiunea înaltă din interiorul scoarței pămîntului, s-a produs o eliminare de hidrogen, oxigen și azot, ceea ce a dus la o creștere a conținutului în carbon al materialului; procesul acesta lent este numit *incarbonizare*. Cărbunii sînt cu atît mai bogați în carbon cu cît straturile geologice din care provin sînt mai vechi deoarece procesul de incarbonizare avansează, evident, în timp.

Cărbunii de pămînt, departe de a fi constituiți din carbon curat, sînt mai degrabă substanțe organice cu molecule complicate și nedefinite, conținînd încă mult hidrogen, oxigen și azot. În afară de aceasta, în cărbuni se găsesc și diferite substanțe minerale, care rămîn, ca cenușă, după arderea lor.

În funcție de vechimea și deci de conținutul de carbon, se deosebesc mai multe varietăți de cărbune: *antracit* (95%C), *huilă* (80—90% C), *cărbune brun* (65—70% C), *lignit* (50—60% C) și *turbă* (50—60% C). Cărbunii cei mai prețioși sînt cei cu conținut mai ridicat de carbon; ei produc prin ardere o cantitate mai mare de căldură. Zăcămintele de cărbuni din țara noastră conțin în special huilă, cărbune brun și lignit. Există de asemenea și cantități mici de antracit.

Cărbunii de pămînt au o importanță economică foarte mare. Ei sînt utilizați drept sursă de energie (combustibili), de exemplu în centralele termoelectrice, și ca materie primă pentru obținerea altor combinații ale carbonului. (Vom vedea mai departe ce produși se obțin prin distilarea uscată a cărbunilor.)

Cărbunii artificiali. Din diferite substanțe organice se obțin, prin descompunere la temperatură înaltă (carbonizare), diferite varietăți de cărbune. Un cărbune foarte pur, carbon aproape curat, se poate obține din zahăr, prin încălzire într-un creuzet, cu flacără puternică.

Cărbunele de lemn sau *mangalul* se obține prin descompunerea termică a lemnului, la temperatură relativ joasă, în absența aerului. În acest material, care mai conține componentele minerale ale lemnului (cenușa) se mai recunoaște structura fibroasă a materiei prime.

Carbonizarea lemnului se face fie primitiv, în grămezi acoperite cu pămînt, în care deschideri, practicate la partea inferioară și superioară, permit numai o circulație redusă a aerului, deci o ardere incompletă, fie în retorte (distilare uscată). În acest din urmă procedeu se degajă un gaz combustibil (compus mai ales din oxid de carbon), folosit la încălzirea retortelor, și două lichide nemiscibile: un lichid apos, care conține între

altele acid acetic, și un lichid uleios numit gudron, bogat în substanțe organice folositoare.

Mangalul este un material poros. Suprafața lui, raportată la volumul aparent, este mare. Pe această suprafață se rețin bine diferite gaze, vapori sau unele substanțe aflate în soluție; procesul acesta se numește *adsorbție*. La încălzire, gazele și vaporii se desprind de suprafața cărbunelui; se produce *desorbția*.

Din cojile sîmburilor de fructe, dar chiar și din unele varietăți de lemn se poate obține, prin tratamente speciale, un cărbune de lemn cu o suprafață de adsorbție foarte mare, numit *cărbune activ*. Cărbunele activ este folosit pentru separarea unor gaze, prin adsorbție urmată de desorbție. În masca de gaze, el reține gazele toxice (nu însă și oxidul de carbon, CO). În industria alimentară și în laborator, cărbunele activ este folosit ca decolorant pentru diferite soluții (reține pe suprafața lui substanțele colorate nedorite). Cărbunele activ poate servi și drept catalizator pentru unele reacții între gaze.

Cocsul este produsul solid care rămîne la încălzirea puternică (distilarea uscată), în absența aerului, la circa 1000°, a cărbunilor de pămînt.

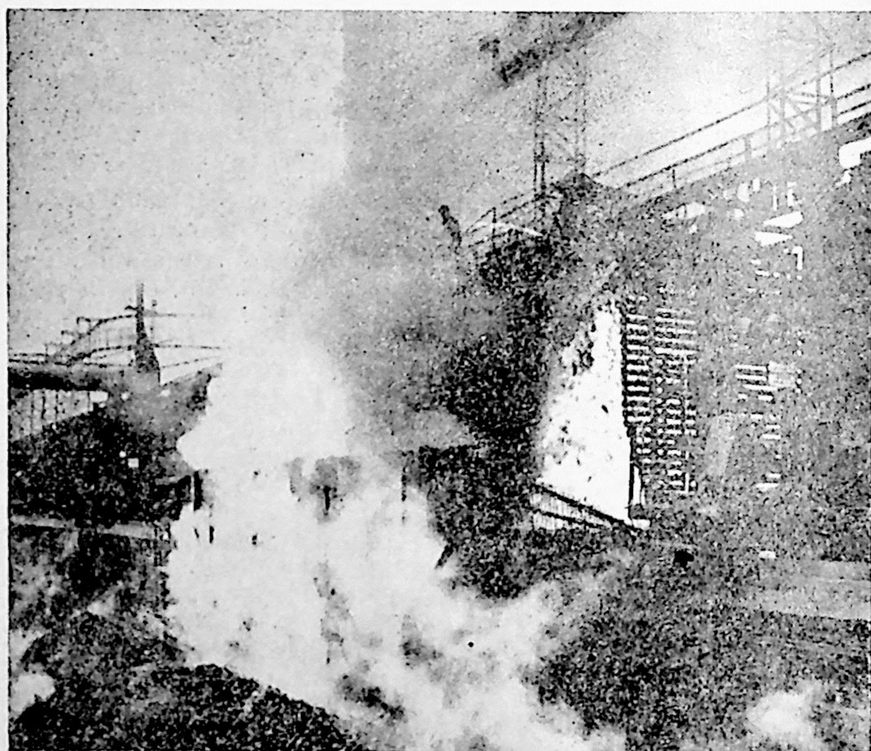


Fig. 63. Evacuarea cocsului din cuptor (Uzina cocso-chimică Hunedoara).

Cocsul se fabrică în mari cuptoare de zidărie, lungi şi înguste. Acestea sînt încălzite chiar cu gazul combustibil rezultat în procesul de cocsificare. Gazul acesta, numit *gaz de cocserie*, conţine hidrogen, H_2, metan, CH_4, şi oxid de carbon, CO (dar şi alte gaze, în cantităţi mai mici). Hidrogenul, care se găseşte în proporţie mare (peste 50%, în volume), poate fi separat şi folosit la sinteza amoniacului.

La distilarea uscată a cărbunilor mai rezultă, în afară de gazul de cocserie, un lichid apos în care se găseşte amoniac (ape amoniacale) şi un lichid uleios (gudron) ce conţine substanţe organice. Apele amoniacale sînt folosite la fabricarea de săruri de amoniu, utilizate ca îngrăşăminte. Componentele gudronului (benzen, toluen, naftalină, fenoli etc.) se separă şi se întrebuinţează ca materii prime în industria de coloranţi, de produse farmaceutice şi de mase plastice.

Prin distilarea cărbunilor de pămînt se fabrică, în cantităţi mari, cocsul metalurgic, care serveşte la obţinerea fontei în furnalele înalte, ca şi a altor metale. Cocsul metalurgic este un material dur, ce nu se sfărîmă sub sarcină mare din furnalul înalt. Este relativ puţin reactiv; punctul de aprindere este în jur de 700°, faţă de circa 300° la cărbunele de lemn.

Negrul de fum, o pulbere fină de cărbune, se formează la descompunerea termică, în cursul arderii incomplete a diferite substanţe organice cum sînt gazul metan sau fracţiuni de petrol (motorină). El este folosit pentru fabricarea cernelei tipografice şi a tuşului, şi în cantităţi mari, ca material de umplutură pentru cauciuc.

Electrozii de cărbune, mult utilizaţi în industria chimică (la fabricarea clorului şi a sodei caustice, precum şi a carburii de calciu), în industria

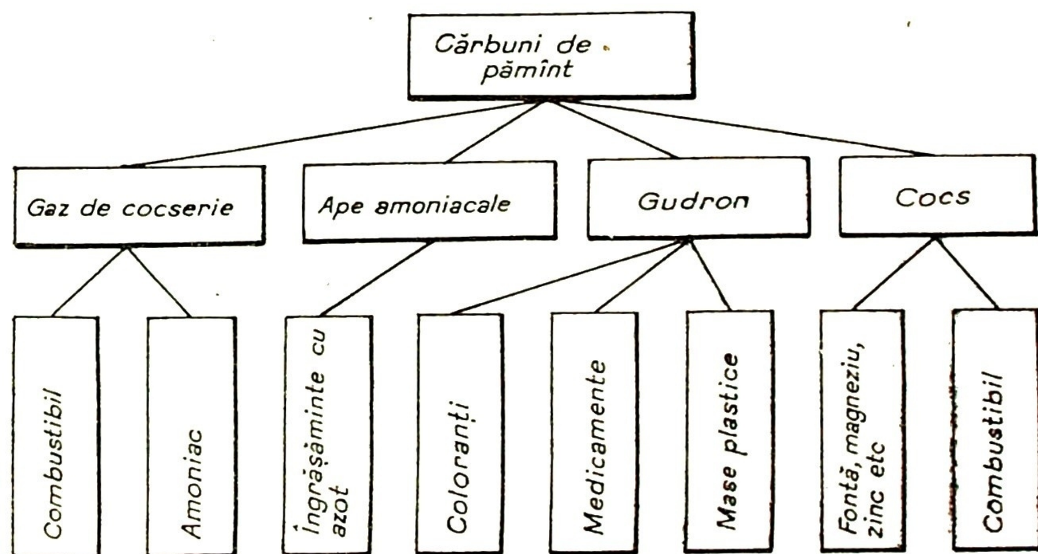


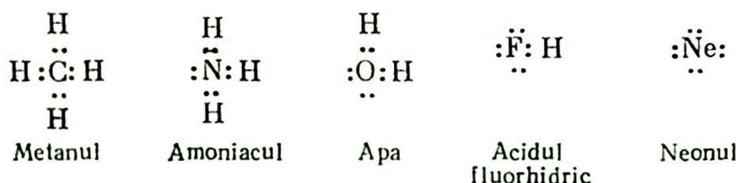
Fig. 64. Valorificarea cărbunilor de pămînt prin distilare uscată.

metalurgică (aluminiu, oţeluri aliate speciale) şi în electrotehnică (pile, lămpi cu arc) se fabrică din cărbuni săraci în cenuşă. După pulverizare cărbunele se amestecă cu un liant organic (gudron sau smoală de petrol) şi se încălzeşte cîteva zile la 1400—1600°, în cuptoare încălzite cu gaz. Se obţine astfel un material compact, bun conducător de electricitate. Pentru unele scopuri încălzirea se împinge mai departe, prin trecerea unui curent electric, obţinîndu-se un material mai asemănător grafitului (cărbune grafitat).

Cercetarea structurii diferitelor varietăţi de cărbune a arătat că aceste materiale sînt compuse din cristale extrem de mici de grafit, orientate în mod neregulat. Cu cît încălzirea se face la temperatură mai înaltă, un timp mai lung, aceste cristale îşi măresc dimensiunile şi se orientează paralel, ca în grafit.

HIDROCARBURILE ŞI CHIMIA ORGANICĂ

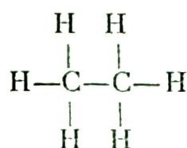
Combinaţiile carbonului cu hidrogenul, *hidrocarburile*, se deosebesc mult, atît prin structura lor cît şi prin comportarea lor chimică, de hidrurile elementelor vecine din sistemul periodic. Carbonul, primul element din coloana a IV-a a sistemului periodic, posedă patru electroni de valenţă. Combinaţia cea mai simplă a carbonului cu hidrogenul este *metanul*, CH_4, o substanţă gazoasă. Se redă aici formula metanului, alături de hidrurile elementelor din perioada a 2-a şi grupele V, VI şi VII.

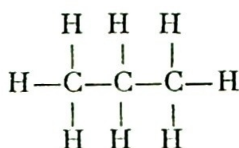


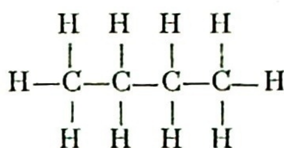
Atomii centrali din aceste hidruri posedă, în stratul lor exterior, acelaşi număr de electroni ca elementul din grupa a VIII-a, neonul (sînt izoelectronici cu neonul). Spre deosebire de celelalte hidruri din perioada a 2-a, metanul şi toate celelalte hidrocarburi nu au electroni neparticipanţi. În consecinţă metanul nu este bazic. Pe de altă parte, atomul de carbon nu are tendinţa de a forma ioni (ionul C^{4+} nu a fost observat în nici o combinaţie, iar ionul C^{4-}, cu acelaşi înveliş electronic ca neonul, dar cu patru sarcini negative, nu apare decît foarte rar). Legăturile dintre carbon şi hidrogen, din metan (şi din celelalte hidrocarburi), sînt legături covalente, de o stabilitate excepţională.

Dintre toate elementele, carbonul şi hidrogenul au cea mai mare tendinţă de a forma covalenţe. Datorită acestui fapt, atomii de carbon se unesc între ei prin covalenţe, formînd lanţuri sau *catene* de atomi de car-

bon, de cele mai variate forme. În toate aceste combinaţii, carbonul este tetracovalent, iar hidrogenul monocovalent:


Etan

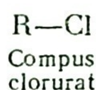

Propan

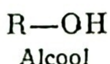

Butan

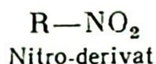
etc.

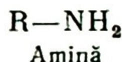
O tendinţă mai redusă de a forma catene, din doi sau mai mulţi atomi de acelaşi fel, se întîlneşte şi la elementele vecine cu carbonul în sistemul periodic, de ex. la azot, oxigen, sulf, siliciu şi bor. Combinaţiile lor conţinînd catene, ca de ex. hidrazina, $H_2N—NH_2$, peroxidul de oxigen, HO—OH şi silanii (despre care va fi vorba mai departe) sînt însă combinaţii reactive, mult diferite de hidrocarburi în comportarea lor chimică.

De la hidrocarburi derivă un mare număr de combinaţii, prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu atomi ai altor elemente. Se redau mai jos formulele cîtorva asemenea compuşi. (În aceste formule, R este restul unei hidrocarburi, în care un atom de hidrogen este înlocuit printr-un alt atom sau printr-o grupă de atomi.)

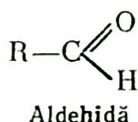

Compus clorurat

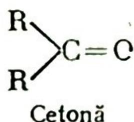

Alcool

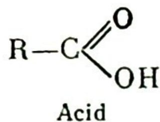

Nitro-derivat


Amină

Şi unii atomi polivalenţi se pot lega de atomul de carbon al unei hidrocarburi:


Aldehidă


Cetonă


Acid

Combinaţiile de acest fel, numite combinaţii organice, există în număr foarte mare datorită posibilităţilor extraordinare ale carbonului de a forma covalenţe cu el însuşi şi cu alte elemente. Rezultă astfel un număr practic nesfîrşit de substanţe, ale căror proprietăţi extrem de variate sînt studiate de *chimia organică*.

Combinaţiile organice ne interesează din mai multe puncte de vedere. În primul rînd, substanţele şi materialele din care sînt constituite organismele vii, animale şi vegetale, sînt combinaţii organice. Fiinţele vii sintetizează substanţe organice cu mare uşurinţă, din materii prime anorganice. Pe de altă parte, dezvoltarea ştiinţei chimice a condus la obţinerea unui mare număr de substanţe şi de materiale sintetice, de mare utilitate practică, ca de ex. coloranţi, medicamente, antidăunători agricoli necesari combaterii insectelor şi altor vietăţi nocive, mase plastice, fibre sintetice, cauciucuri sintetice şi multe alte bunuri de consum sau materiale necesare

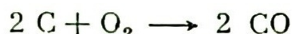
altor industrii. Toate aceste produse sînt fabricate pe scară mare, în imense combinate chimice. Producția industriei chimice organice este de cea mai mare însemnătate pentru economia națională și viața zilnică a omului.

Din cauza numărului imens de combinații ce derivă de la hidrocarburi, în modul schițat mai sus, și a proprietăților lor speciale, chimia organică formează un capitol separat al chimiei. Chimia organică se caracterizează prin metode de lucru în laborator și prin procedee industriale mult deosebite de acelea ale chimiei anorganice.

OXIZII CARBONULUI ȘI ACIDUL CARBONIC

Oxidul de carbon, CO, nu apare liber în natură, dar joacă un rol important în tehnică, servind drept combustibil, drept materie primă pentru unii compuși organici și ca agent reducător în multe procese metalurgice.

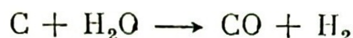
Obținere. 1. *Gazul de generator.* Se formează oxid de carbon la arderea carbonului într-o cantitate insuficientă de oxigen sau de aer:



$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$$

Reacția aceasta este exotermă. Ea se produce în cuptoare speciale numite generatoare, în care se suflă aer peste cărbune incandescent. Dacă se suflă aer, oxidul de carbon format este diluat cu mult azot. Apoi în mod inevitabil se formează și puțin bioxid de carbon. Din cauza aceasta gazul de generator are o putere calorică mică (adică produce puțină căldură la ardere).

2. *Gazul de apă.* Trecînd vapori de apă peste cărbune incandescent, la circa 1200°, se formează un amestec de oxid de carbon și hidrogen, numit gaz de apă:



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

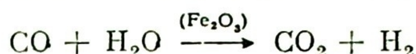
Gazul de apă are o putere calorică mare. Reacția prin care se formează fiind însă endotermă, temperatura cărbunelui scade repede și reacția ia alt curs. În practică se suflă alternativ în generator, timp de cîteva minute aer, pentru a ridica temperatura, apoi aburi, pentru a produce gazul de apă. Gazele produse în cele două faze de funcționare se culeg separat.

3. *Gaze de sinteză.* Trecînd metan cu vapori de apă peste un catalizator de nichel, conținut în tuburi de oțel special, încălzite exterior la circa 850°, se obține un amestec de hidrogen și oxid de carbon:



$$\underset{\text{Metan}}{CH_4} + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2$$

Trecînd acest amestec de gaze, cu vapori de apă, peste un catalizator de oxid de fer (Fe_2O_3), la circa 500°, rezultă hidrogen şi bioxid de carbon:

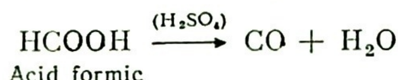


$$CO + H_2O \xrightarrow{(Fe_2O_3)} CO_2 + H_2$$

Reacţia aceasta se utilizează în fabricile de amoniac pentru a obţine hidrogenul necesar sintezei acestui compus. În acest caz, se adaugă în gazul iniţial şi aer, pentru a obţine amestecul de $N_2 + 3\ H_2$, necesar sintezei amoniacului. Bioxidul de carbon format se îndepărtează prin dizolvare în apă, sub presiune, sau prin dizolvare în soluţii de baze.

4. După cum am văzut mai înainte, oxid de carbon se găseşte şi în gazul de cocserie, care ia naştere la distilarea uscată a cărbunilor de pămînt. Conţinutul de oxid de carbon poate ajunge pînă la 10%.

5. Din *acid formic* se poate obţine oxid de carbon prin picurare în acid sulfuric concentrat, care absoarbe apa formată în reacţie:

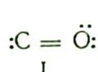


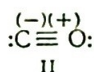
$$\underset{\text{Acid formic}}{HCOOH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} CO + H_2O$$

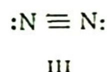
Reacţia aceasta serveşte pentru a obţine cantităţi mici de oxid de carbon în laborator.

Proprietăţi fizice. Oxidul de carbon este un gaz incolor şi inodor, cu p.f. — 190°. La temperatura camerei nu poate fi lichefiat numai prin mărirea presiunii (fără răcire) fiindcă temperatura critică este scăzută.

Structură. Carbonul avînd patru, iar oxigenul şase electroni de valenţă, oxidul de carbon s-ar putea formula cu o dublă legătură între cei doi atomi (formula I).







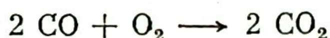
:C = Ö: (I)   :C$\overset{(-)(+)}{\equiv}$O: (II)   :N ≡ N: (III)

Structura I este însă improbabilă pentru că, în această structură, carbonul ar avea numai şase electroni în jurul său, în timp ce oxigenul ar dispune de două perechi de electroni neparticipanţi. De aceea este foarte probabil că una din perechile de electroni neparticipanţi de la oxigen umple golul de electroni de la carbon, dînd naştere unei legături coordinative între C şi O. Astfel se ajunge la structura II.

Sînt numeroase dovezi în sprijinul structurii II. Înainte de toate, este izbitoare asemănarea structurii oxidului de carbon II, cu aceea a moleculei de azot, III. Ambele molecule posedă acelaşi număr de electroni (14) (sînt molecule izoelectronice). Masele moleculare sînt identice (28). Diferitele proprietăţi fizice ale celor două substanţe, ca punctele de topire, de fierbere, temperaturile critice şi densităţile în stare gazoasă, sînt practic identice.

Structura chimică explică şi marea inerţie chimică a oxidului de carbon, asemănătoare în anumite privinţe cu a azotului. Dacă oxidul de carbon ar avea structura I, cu un deficit de electroni la carbon, el ar trebui să fie foarte reactiv.

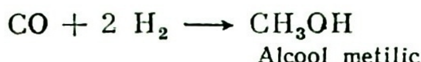
Proprietăţi chimice. 1. Oxidul de carbon arde, în oxigen sau în aer, cu flacără albastră, dînd bioxid de carbon:



$$2\ CO + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2$$

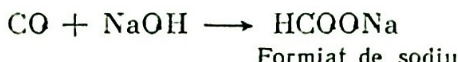
Pe această reacţie se bazează utilizarea oxidului de carbon drept combustibil.

2. Un amestec de oxid de carbon și hidrogen (gaz de sinteză) trecut la 350° și 250 atm, peste un catalizator de oxid de zinc conținînd urme de mangan, servește industrial pentru fabricarea alcoolului metilic (metanolului):



$$CO + 2\ H_2 \longrightarrow \underset{\text{Alcool metilic}}{CH_3OH}$$

3. Cu hidroxidul de sodiu, oxidul de carbon reacționează relativ greu (adică mult mai încet decît, de ex., bioxidul de carbon). La 200° și 15 atm, oxidul de carbon reacționează cu hidroxidul de sodiu, dînd formiatul de sodiu:



$$CO + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Formiat de sodiu}}{HCOONa}$$

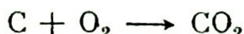
4. La temperatură înaltă, oxidul de carbon reacționează cu mulți oxizi metalici, reducîndu-i pînă la metal. Următoarea reacție se petrece în furnalul înalt, la producerea fontei:



$$Fe_3O_4 + 4\ CO \longrightarrow 3\ Fe + 4\ CO_2$$

Oxidul de carbon este extrem de toxic și foarte de temut din cauza faptului că este inodor. Pericolul de intoxicație cu oxid de carbon este mare mai ales în camerele încălzite cu sobe de fier, cu coșuri imperfecte. (Dacă tirajul sobei nu este bun, combustibilul arde într-o cantitate insuficientă de aer și se produce oxid de carbon, în loc de bioxid de carbon.) Oxidul de carbon se combină cu substanța roșie din sînge, hemoglobina, care pierde astfel capacitatea ei de a se combina cu oxigenul din aer și de a-l transporta în diferitele organe. Intoxicațiile cu oxid de carbon se combat prin inhalare de aer curat, mai bine încă de oxigen.

Bioxidul de carbon, CO_2. 1. Bioxidul de carbon este produsul arderii complete a carbonului, în oxigen sau în aer:



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Reacția aceasta servește ca sursă de energie (căldură) pe scară foarte mare. Firește, practic nu se utilizează carbon curat, ci combustibili mai mult sau mai puțin bogați în carbon, cum sînt cărbunii fosili, cocsul etc.

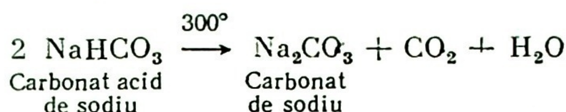
2. Se formează bioxid de carbon la descompunerea termică (disocierea) carbonaților, de ex. a carbonatului de calciu:



$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Reacția aceasta stă la baza fabricării oxidului de calciu (var nestins), din carbonatul de calciu (piatra de var). Aceasta din urmă se încălzește, prin amestecare cu cărbune și ardere, în cuptoare verticale. Temperatura de descompunere a carbonatului de calciu este de circa 800°. Carbonatul de magneziu disociază la temperatură mult mai joasă (230°); carbonații de sodiu și potasiu nu sînt decît foarte slab disociați pe la 1200°.

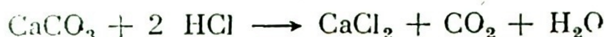
Carbonații acizi disociază (parțial) la temperatură mult mai joasă decît carbonații neutri, de ex.:



$$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{300^\circ} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Carbonat acid de sodiu — Carbonat de sodiu

3. Carbonații reacționează cu acizi, eliberînd bioxid de carbon. Tratînd de ex. marmură, un carbonat de calciu natural, cu acid clorhidric, se obține bioxid de carbon:



$$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

4. Cantități mari de bioxid de carbon se degajă, ca produs secundar, în fermentația alcoolică.

Mai menționăm că în unele regiuni vulcanice se degajă bioxid de carbon din pămînt (mofete), de ex. la Covasna.

Proprietățile bioxidului de carbon. Bioxidul de carbon este un gaz, care se lichefiază ușor prin comprimare și (ușoară) răcire, temperatura sa critică (31°) fiind numai puțin mai ridicată decît temperatura camerei. Bioxidul de carbon lichid se conservă și se transportă în cilindri de oțel. Bioxidul de carbon se obține ușor în stare solidă (zăpadă de bioxid de carbon).

EXPERIENȚĂ. La ventilul unui cilindru cu bioxid de carbon, ținut răsturnat, se fixează un sul de hîrtie groasă, cu diametrul de aproximativ 4 cm și lungimea de 30—40 cm. Acesta se introduce într-un sac de pînză legat cu sfoară de gîtul cilindrului, în modul indicat în figura 65. Se deschide repede ventilul cilindrului și se lasă să iasă bioxid de carbon lichid, timp de un minut. Bioxidul de carbon se evaporă, în mică parte, momentan, consumînd atîta căldură încît restul lichidului se transformă în zăpadă de bioxid de carbon.

Bioxidul de carbon solid se evaporă (sublimează). El se conservă cel mai bine în vase Dewar (vase de sticlă cu pereți dubli argintați, între care se golește aerul; fig. 66). Evaporarea zăpezii de

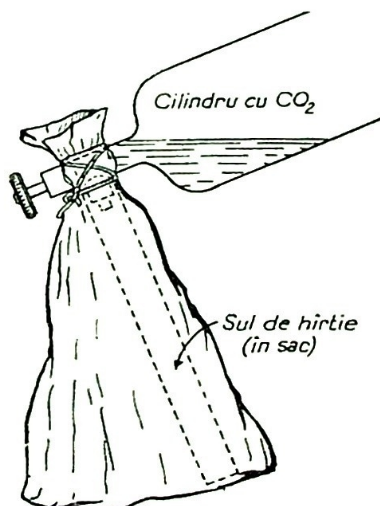


Fig. 65. Procedeu simplu pentru obținerea bioxidului de carbon solid

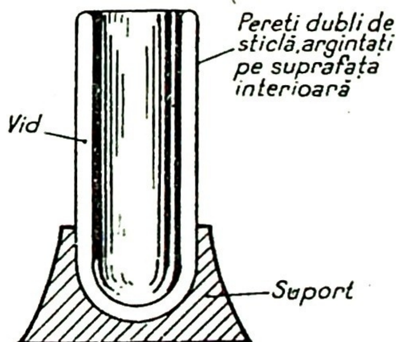


Fig. 66. Vas Dewar (secțiune)

bioxid de carbon este mult întîrziată, dacă ea este presată în formă de blocuri sau cuburi compacte, cunoscute sub denumirea de gheață uscată.

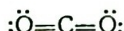
Bioxidul de carbon solid servește pentru producerea de temperaturi joase. Se folosesc adesea în laborator băi de bioxid de carbon, obținute prin introducerea de bioxid de carbon solid, într-un lichid cu punct de solidificare scăzut, ca acetona sau benzina, conținut într-un vas Dewar. Aceste băi au temperatura de —78° (atît timp cît conțin CO_2 solid).

La presiunea normală, bioxidul de carbon este un gaz incolor, cu miros și gust slab acid, înțepător; este mai greu decît aerul (densitate 1,53 față de aer). De aceea bioxidul de carbon se adună în partea inferioară a încăperilor în care se introduce sau se produce. Cum nu întreține arderea (și nici nu arde), prezența bioxidului de carbon într-un recipient sau într-o cameră se recunoaște cu ajutorul unei flăcări, care se stinge. Bioxidul de carbon nu este toxic, însă el nu întreține respirația; de aceea, în concentrații mari el poate produce sufocație.

EXPERIENȚE. *a.* Se umple un cilindru de sticlă cu CO_2, prin dezlocuirea aerului. Se toarnă conținutul în alt cilindru, în care arde o lumînare; aceasta se stinge.

b. Se sifonează bioxidul de carbon dintr-un vas, cu ajutorul unui tub de cauciuc, întocmai ca un lichid, în alt vas așezat la un nivel mai coborît și în care, pentru recunoaștere, se află o lumînare aprinsă.

Bioxidul de carbon este compus din molecule CO_2. Structura acestora este liniară, cu alte cuvinte cei trei atomi sînt orînduiți în linie dreaptă:



$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

(Vezi deosebirea față de moleculele de SO_2, care au structură angulară.)

Bioxidul de carbon este anhidrida acidului carbonic, H_2CO_3. El reacționează deci cu bazele dînd săruri ale acestui acid (carbonați). Cu hidroxidul de sodiu, solid sau aflat în soluție, se formează carbonat de sodiu:



$$CO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Dacă se barbotează bioxid de carbon printr-o soluție de hidroxid de bariu sau de calciu, precipită carbonații respectivi insolubili:



$$CO_2 + Ba\,(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de bariu}}{BaCO_3} + H_2O$$

Reacția aceasta este folosită în chimia analitică pentru recunoașterea bioxidului de carbon.

EXPERIENȚĂ. Se prepară într-o eprubetă o soluție limpede de hidroxid de calciu (var stins). Printr-un tub de sticlă care ajunge la fundul eprubetei se suflă aer, cu gura, prin această soluție. Bioxidul de carbon conținut în aerul expirat va produce tulburarea soluției (se formează carbonat de calciu insolubil).

Întrebuințări. Bioxidul de carbon este folosit în industrie la fabricarea carbonaților și a unor acizi organici. Datorită proprietății sale de a nu întreține arderea el este utilizat în stingătoarele de incendii, fie lichefiat, fie preparat în momentul folosirii (din carbonat de sodiu și acid sulfu-

ric). În industria alimentară, bioxidul de carbon servește la fabricarea limonadei, a apei gazoase, a vinului spumos etc.

Bioxidul de carbon solid este folosit, după cum s-a arătat mai înainte, pentru producerea de temperaturi joase.

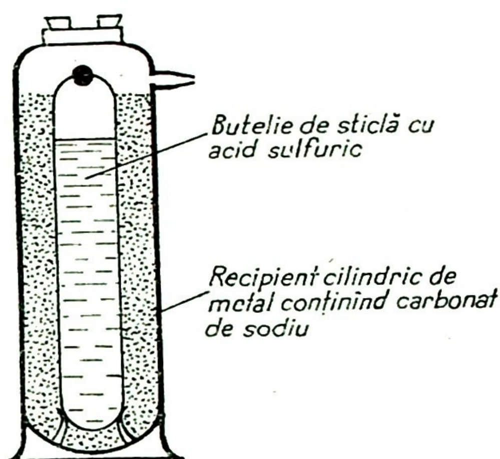


Fig. 67. Stingător de incendiu.

Acidul carbonic, H_2CO_3. Solubilitatea bioxidului de carbon în apă este relativ mică la presiunea normală, dar ea crește mult la presiune mărită. Cea mai mare parte din bioxidul de carbon este dizolvat fizic și numai o mică parte reacționează cu apa dînd *acidul carbonic:*



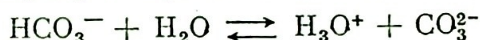
$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Acidul carbonic nu poate fi izolat pur. La evaporarea soluției apoase, echilibrul se deplasează spre stînga, obținîndu-se numai CO_2.

Acidul carbonic este un acid bibazic. Cei doi atomi de hidrogen ionizează pe rînd:



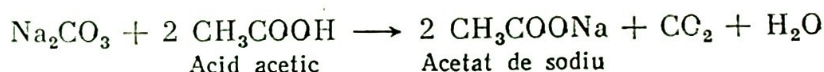
$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Cel de-al doilea atom de hidrogen ionizează numai în soluție foarte diluată, după ce primul este complet ionizat.

Acidul carbonic este un acid foarte slab. Soluția apoasă de bioxid de carbon înroșește slab hîrtia de turnesol. Chiar și acizii organici slabi pot dezlocui acidul carbonic din sărurile sale:



$$Na_2CO_3 + 2\ CH_3COOH \longrightarrow 2\ CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

Acid acetic — Acetat de sodiu

EXPERIENȚE. *a.* Se prepară într-o eprubetă o soluție de carbonat de sodiu, peste care se toarnă cîțiva cm^3 de oțet (care conține acid acetic). Se produce degajare abundentă de bioxid de carbon, cu aspect de fierbere.

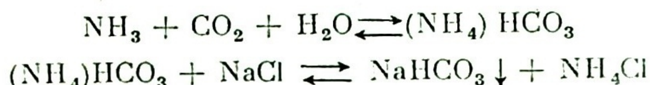
b. Se curăță bine suprafața unei bucăți de marmură, pe care se picură apoi puțină zeamă de lămîie (în care se găsește acid citric, un acid organic slab). După circa un minut se observă formarea de bule de gaz.

c. Se amestecă intim, pe o placă de faianță sau într-o linguriță, părți egale de praf de carbonat de sodiu anhidru (sodă calcinată) și sare de lămîie (acid tartric, alt acid organic slab). Dacă se adaugă o picătură de apă, se produce brusc o degajare puternică de bioxid de carbon.

Carbonații. Acidul carbonic fiind un acid bibazic, el poate forma, cu un metal monovalent M, *carbonați neutri*, M_2CO_3 și *carbonați acizi*, $MHCO_3$.

Carbonatul de sodiu sau *soda*, Na_2CO_3, este cel mai important dintre carbonați prin întrebuințările lui tehnice. La noi în țară el este fabricat la Govora și Ocna Mureș.

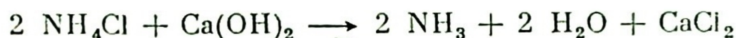
Procedeul Solvay. Carbonatul de sodiu se fabrică pornindu-se de la o soluție de clorură de sodiu în apă. În aceasta se introduce amoniac, apoi, sub presiune, bioxid de carbon. În soluție se formează întîi carbonat acid de amoniu (neizolabil), care reacționează cu clorura de sodiu formînd carbonat acid de sodiu:



$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)HCO_3$$

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

Carbonatul acid de sodiu, fiind greu solubil în soluția respectivă, se depune în mare parte. După filtrare, carbonatul acid de sodiu este transformat prin încălzire în carbonat de sodiu („sodă calcinată“). Bioxidul de carbon care se degajă se reintroduce în fabricație; această cantitate de bioxid de carbon reprezintă jumătate din cea necesară. Restul se obține din piatra de var prin calcinare. Oxidul de calciu (var nestins), CaO, ce se formează simultan, se transformă cu apa în *hidroxid de calciu* (var stins), $Ca(OH)_2$ și apoi se tratează cu soluția conținînd clorură de amoniu, rămasă după filtrarea carbonatului acid de sodiu. Se obține astfel amoniac, care se reintroduce în fabricație:

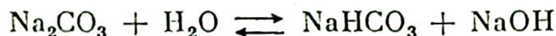


$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + 2\ H_2O + CaCl_2$$

Materiile prime în acest procedeu sînt deci sarea și piatra de var; clorura de calciu este un deșeu.

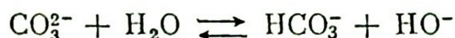
Carbonatul de sodiu se utilizează fie anhidru (sodă calcinată), fie cristalizat cu zece molecule de apă, $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

Soluția apoasă de carbonat de sodiu este puternic bazică, din cauza hidrolizei care are loc:



$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Această reacție se poate formula mai simplu ținînd seama numai de ionii și moleculele care iau parte la reacție:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + HO^-$$

Carbonatul acid de sodiu, numit de obicei bicarbonat de sodiu, $NaHCO_3$, se obține în procedeul Solvay, așa cum s-a arătat mai sus, sau din carbonat de sodiu în soluție apoasă și bioxid de carbon în exces:



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHCO_3$$

Datorită hidrolizei, soluția de bicarbonat de sodiu are un caracter bazic, mai slab însă decît soluția de carbonat neutru de sodiu. Bicarbonatul de sodiu este utilizat în medicină pentru neutralizarea acidității stomacului.

Despre *carbonatul de amoniu* s-a vorbit mai înainte (vezi pag. 177).

Numai carbonații metalelor alcaline și cel de amoniu sînt solubili în apă. Carbonații celorlalte metale (Ca, Sr, Ba, Pb, Fe etc.) se precipită

din soluțiile conținînd ionii acestor elemente, prin adăugarea unei soluții de carbonat de sodiu sau de potasiu.

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, este mult răspîndit în natură, atît în forme cristaline (*calcita* și *aragonita*) cît și mai ales amorf, ca *piatră de var (calcar)*, mai mult sau mai puțin pură. *Marmura* este o formă naturală de carbonat de calciu pur, microcristalin.

După cum s-a arătat mai sus, carbonatul de calciu disociază termic, pe la 800°, în bioxid de carbon și oxid de calciu. În apă, carbonatul de calciu este practic insolubil. Apa conținînd bioxid de carbon (cum este apa de ploaie) dizolvă însă cantități relativ mari de carbonat de calciu sub formă de carbonat acid de calciu (bicarbonat de calciu):



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

În contact cu aerul sau la încălzire, soluțiile de bicarbonat de calciu depun carbonat de calciu, în urma volatilizării bioxidului de carbon (reacția de mai sus, de la dreapta spre stînga).

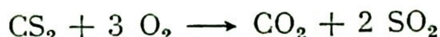
Combinațiile carbonului cu cîteva alte elemente. *Sulfura de carbon*, CS_2. Carbonul se combină cu sulful, la 900—1000°:



$$C + 2\,S \longrightarrow CS_2$$

Sulfura de carbon este un lichid incolor, volatil, cu p.f. 46°, insolubil în apă și mai greu decît aceasta. Sulfura de carbon pură are un miros aromatic, dar în stare brută conține impurități urît mirositoare. Este un bun dizolvant pentru iod, sulf, fosfor (alb), grăsimi, rășini și alte substanțe organice.

Vaporii sulfurii de carbon sînt foarte inflamabili, aprinzîndu-se nu numai de la o flacără, ci chiar de la obiecte calde (250°):



$$CS_2 + 3\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,SO_2$$

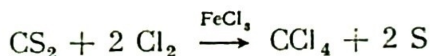
Sulfura de carbon servește, în mari cantități, la fabricarea fibrelor artificiale de celuloză din lemn.

Tetraclorura de carbon, CCl_4, se obține din metan prin reacția cu clor:



$$CH_4 + 4\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 4\,HCl$$

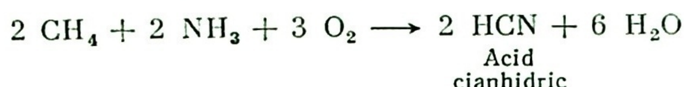
sau din sulfură de carbon și clor, în prezență de clorură de fer, drept catalizator:



$$CS_2 + 2\,Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} CCl_4 + 2\,S$$

Tetraclorura de carbon este un lichid cu p.f. 76°, mai greu decît apa și insolubil în aceasta. Este inert chimic (de ex. nu reacționează decît foarte greu cu bazele și deloc cu apa sau acizii); nu arde și de aceea este folosit în unele tipuri de stingătoare de incendiu. Servește ca dizolvant.

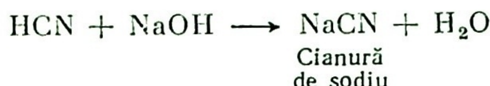
Acidul cianhidric, HCN, și *cianura de sodiu*, NaCN. Acidul cianhidric se fabrică prin arderea metanului cu aer, în prezență de amoniac:



$$2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$$

Acid cianhidric

Reacția se efectuează cu ajutorul unui catalizator de platină, la circa 1000°. Acidul cianhidric din aceste gaze se transformă în sarea lui de sodiu, cianura de sodiu:



$$HCN + NaOH \longrightarrow NaCN + H_2O$$

Cianură de sodiu

Acidul cianhidric se obține, în laborator, din cianură de sodiu și acid sulfuric diluat. Fiind un acid slab, acidul cianhidric este dezlocuit din sărurile sale de către acizii tari:



$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCN$$

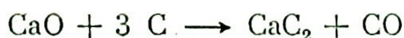
Acidul cianhidric este un lichid foarte volatil, cu miros de migdale amare, ce fierbe la 27°. Acidul cianhidric este extrem de toxic. De asemenea, foarte toxice sînt și cianurile.

Soluția de cianură de sodiu este alcalină, din cauza reacției de hidroliză.

Cianura de sodiu, NaCN, servește în mari cantități, în industria minieră, pentru extragerea aurului, pe care îl dizolvă în prezența oxigenului din aer. De asemenea servește în industria chimică organică, în fotografie și în galvanoplastie (acoperirea obiectelor cu un strat metalic prin electroliză).

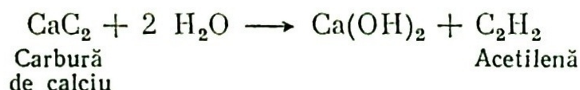
Cianurile metalelor alcalino-pămîntoase se hidrolizează în contact cu apa, dînd acid cianhidric și hidroxizii metalelor respective. Cianurile metalelor grele sînt greu solubile sau insolubile în apă.

Carbura de calciu, CaC_2, se obține industrial, în mari cantități, din var nestins și cărbune de lemn sau cocs, la 2500°, în cuptoare electrice, între electrozi uriași de cărbune:



$$CaO + 3\ C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Carbura de calciu tehnică, numită *carbid*, este o masă cristalină, cenușie, dură. Cu apa reacționează violent, dînd naștere unei hidrocarburi, acetilena:



$$CaC_2 + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Carbură de calciu — Acetilenă

Din biochimia carbonului și a compușilor săi. Carbonul este un element de cea mai mare importanță pentru viața animalelor și plantelor de pe planeta noastră.

Bioxidul de carbon din atmosferă constituie un imens rezervor de carbon, din care plantele își construiesc substanța lor. Plantele verzi absorb

bioxidul de carbon din atmosferă și, eliminînd oxigenul, păstrează carbonul. Acesta din urmă, combinat cu apă și cu azot extras din sol, dă naștere imensei varietăți de substanțe din plante.

Asimilația bioxidului de carbon din atmosferă este o reacție fotochimică endotermă. Energia necesară pentru ca această reacție să aibă loc este furnizată de lumina solară. Reacția are loc cu ajutorul *clorofilei*, o substanță organică de culoare verde, cu structură complicată, în compoziția căreia intră și magneziu. Clorofila nu este un catalizator, ci un așa-numit *sensibilizator fotochimic*, a cărui funcțiune este de a absorbi energia luminoasă și a o folosi pentru sintezele substanțelor organice.

Substanțele organice formate pe această cale în plante trec, sub formă de hrană vegetală, în corpul animalelor. Aici ele sînt folosite în mare parte în procese oxidative, la care ia parte oxigenul din aer. În aceste procese se formează bioxid de carbon, pe care viețuitoarele îl elimină prin respirație. În acest fel o parte din carbon se reîntoarce în atmosferă. În același timp, în cursul transformărilor oxidative se produce energie care este folosită de viețuitoare în procesele lor vitale și pentru sinteze de substanțe organice noi, necesare vieții lor. Orice activitate vitală de pe glob este deci indirect rezultatul energiei solare absorbite de plante.

După moartea animalelor și a plantelor, se produce o degradare biologică, oxidativă, a materiei conținute în trupurile lor. În acest proces, practic tot carbonul se reîntoarce în atmosferă, sub formă de bioxid de carbon. Are deci loc o *circulație a carbonului în natură*, în strînsă legătură cu viața de pe planetă.

În epocile geologice trecute, cantitatea de bioxid de carbon din atmosferă trebuie să fi fost mult mai mare decît cea actuală. O mare parte din carbonul atmosferic de atunci a fost fixat în scoarța pămîntului, fie sub formă de substanțe organice fosile, cum sînt cărbunii și petrolul, fie sub formă de carbonat de calciu care a luat naștere în cursul timpului, în mări, din ionii de calciu conținuți în apa acestora și bioxid de carbon din atmosferă (astfel s-au format sedimentele uriașe de piatră de var din natură). Prin extragerea combustibililor fosili din pămînt și arderea lor de către om se restituie atmosferei o parte din bioxidul de carbon pierdut odinioară. Carbonul fixat sub formă de carbonat de calciu este însă probabil pierdut definitiv în ce privește folosirea lui pentru viață.

SILICIUL

Stare naturală. Siliciul este, după oxigen, elementul cel mai răspîndit din scoarța pămîntului. Siliciul nu se găsește în natură, ci numai combinat, anume ca *bioxid de siliciu*, SiO_2 și nenumărați *silicați*, derivînd de la acesta.

Obținerea siliciului. Bioxidul de siliciu poate fi redus cu metale, cum este magneziul:



$$SiO_2 + 2\ Mg \longrightarrow Si + 2\ MgO$$

sau cu cărbune, în cuptorul electric. În ambele cazuri se formează şi combinaţii ale siliciului cu agentul reducător, de ex. siliciură de magneziu, Mg_2Si,- sau *carbură de siliciu*, SiC. Aceasta din urmă este un material aproape la fel de dur ca diamantul şi fiind mult mai ieftin, este mult utilizat în tehnică (sub denumirea de *carborund*) pentru fabricarea de pietre de polizor şi alte unelte.

Siliciul elementar pur se obţine prin reducerea unei halogenuri de siliciu (fluorură sau clorură) cu hidrogen, la temperatură ridicată:



$$SiCl_4 + 2\ H_2 \longrightarrow Si + 4\ HCl$$

Siliciul formează cristale lucioase, cenuşii ca fierul şi dure, dar casante, cu p.t. 1410°. Structura cristalului de siliciu este asemănătoare cu a diamantului (pag. 203). Fiecare atom de siliciu este înconjurat de alţi patru, de care este legat tetraedric.

Conductibilitatea electrică a siliciului este foarte mică dar ea creşte cu temperatura. Siliciul este un *semiconductor*. Prin acest termen se înţelege că transportul electricităţii are loc prin purtători de sarcină care apar în reţeaua cristalină în anumite condiţii. În astfel de situaţii unii electroni se desprind din legăturile covalente dintre atomi şi circulă liberi prin reţea, în acelaşi mod ca în metale.

Proprietatea aceasta de semiconductor a siliciului (şi a altor cîtorva elemente, printre care este important germaniul) este folosită pentru construirea unor dispozitive *(diode* şi *tranzistori)* care înlocuiesc lămpile de radio. Utilizarea acestor piese permite o reducere apreciabilă a dimensiunilor aparatelor electronice (radio, televizoare, maşini de calcul etc.) şi realizarea unui consum foarte mic de energie electrică.

Pentru fabricarea dispozitivelor semiconductoare se utilizează ca materie primă un siliciu extrem de pur, din care impurităţile au fost îndepărtate, cu deosebită grijă, prin metode speciale.

Ca şi diamantul, siliciul elementar nu se dizolvă în nici un dizolvant şi posedă în general o reactivitate redusă faţă de oxigen. La temperatură ridicată, siliciul reacţionează cu oxigenul (dînd SiO_2), cu halogenii şi cu multe metale.

Siliciul nu poate forma duble legături, nici cu el însuşi, nici cu alte elemente. El formează doar legături simple (legături covalente de doi electroni). Astfel se explică marile deosebiri dintre chimia carbonului şi cea a siliciului.

Halogenurile şi hidrurile siliciului. *Tetrafluorura de siliciu*, SiF_4, se obţine prin încălzirea unui amestec de pulbere de bioxid de siliciu (cuarţ,

nisip foarte curat) cu fluorură de calciu şi acid sulfuric. Din aceşti doi compuşi din urmă se formează acid fluorhidric care reacţionează cu bioxidul de siliciu:

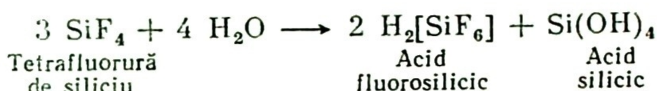


$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ HF + CaSO_4$$



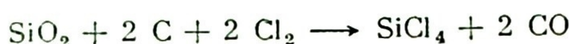
$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

Tetrafluorura de siliciu este un gaz incolor, ce reacţionează uşor cu apa dînd *acidul fluorosilicic* şi *acidul silicic:*



$$\underset{\text{Tetrafluorură de siliciu}}{3\ SiF_4} + 4\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid fluorosilicic}}{2\ H_2[SiF_6]} + \underset{\text{Acid silicic}}{Si(OH)_4}$$

Tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$, se obţine prin trecerea clorului peste un amestec de nisip de cuarţ şi cărbune. Se produce simultan o reducere a bioxidului de siliciu şi o combinare a siliciului format cu clorul:



$$SiO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 2\ CO$$

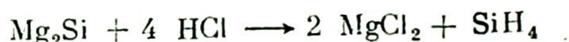
Tetraclorura de siliciu este un lichid cu p.f. 57°. Cu apa, tetraclorura de siliciu reacţionează energic dînd acid silicic şi acid clorhidric:



$$SiCl_4 + 4\ H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\ HCl$$

Tetraclorura de siliciu se deosebeşte astfel mult de tetraclorura de carbon care, după cum am văzut mai înainte, nu reacţionează deloc cu apa.

Silani, hidruri de siliciu, se obţin prin tratarea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric diluat:



$$Mg_2Si + 4\ HCl \longrightarrow 2\ MgCl_2 + SiH_4$$

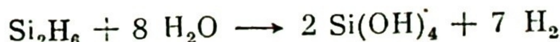
şi prin alte metode.

În afară de *silan*. SiH_4, în această reacţie se formează şi *disilan*, Si_2H_6, *trisilan*, Si_3H_8 şi cantităţi mai mici de silani superiori.

Deşi atît de asemănători, prin formulele lor, cu hidrocarburile simple, silanii se deosebesc mult de acestea prin proprietăţile lor. Ei reacţionează energic cu apa, în prezenţa catalitică a bazelor, dînd acid silicic şi hidrogen:



$$SiH_4 + 4\ H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\ H_2$$



$$Si_2H_6 + 8\ H_2O \longrightarrow 2\ Si(OH)_4 + 7\ H_2$$

După cum se vede, legăturile Si—H şi Si—Si suferă uşor hidroliză, spre deosebire de legăturile C—H şi C—C.

Bioxidul de siliciu, SiO_2 şi silicaţii. Bioxidul de siliciu (silicea) este mult răspîndit în natură, atît liber cît şi inclus în multe roci. Forma cristalină cea mai comună (prisme cu baza hexagonală) este *cuarţul.*


Fig. 68. Cristale de cuarţ.

Cuarţul este o componentă a unor roci primare (adică provenite din materia iniţială, topită a scoarţei pămîntului, prin solidificare). Asemenea roci primare sînt: *gneisul*, *micaşisturile* şi *granitul*. Unele roci sedimentare (provenite din rocile primare, erodate sub acţiunea agenţilor atmosferici, în special a apei), *cuarţitele* şi *nisipul de cuarţ*, sînt compuse din bioxid de siliciu mai mult sau mai puţin pur.

Deşi formulele bioxidului de siliciu şi bioxidului de carbon sînt aparent foarte asemănătoare, structurile acestor două substanţe sînt mult deosebite. În consecinţă şi proprietăţile lor sînt foarte diferite.

În cristalele de cuarţ, fiecare atom de siliciu este legat covalent (printr-o legătură de doi electroni) de patru atomi de oxigen, orînduiţi tetraedric în jurul său la distanţe egale. Fiecare atom de oxigen, la rîndul său, este legat covalent de alt atom de siliciu (fig. 69). Întregul cristal este astfel compus din atomi legaţi covalent. De aici rezultă că în loc de formula brută SiO_2, ar fi mai corect să se scrie formula $(SiO_2)_n$, în care n este un număr foarte mare. Bioxidul de siliciu este deci un compus cu molecule uriaşe (compus macromolecular).

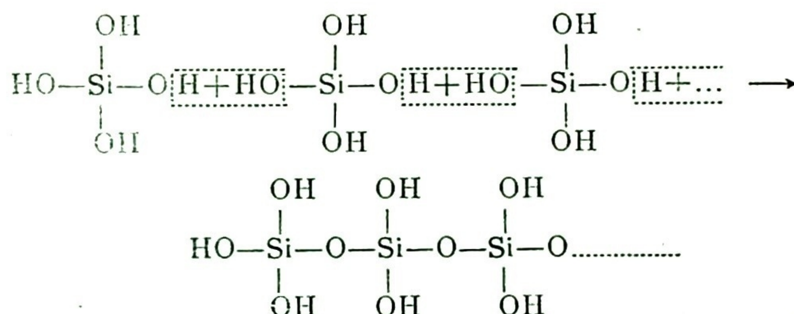
Structura cristalină covalentă a bioxidului de siliciu explică punctul de topire foarte ridicat (circa 1650°). Prin răcirea cuarţului topit se obţine un material amorf, numit sticlă de cuarţ (nume nu tocmai potrivit fiindcă acestui material îi lipseşte tocmai structura cristalină caracteristică a cuarţului). Bioxidul de siliciu topit se poate prelucra (sufla) întocmai ca sticla obişnuită. Din sticlă de cuarţ se fac vase de laborator, remarcabile prin rezistenţa lor faţă de agenţii chimici (în special de acizi), faţă de variaţiile de temperatură (coeficientul de dilataţie fiind mai mic decît acela al sticlei) şi transparente faţă de lumina ultravioletă (pe care sticla o absoarbe).


Fig. 69. Structura cuarţului proiectată într-un plan. Punctele negre reprezintă atomi Si, iar cercurile albe, atomi O. În figură sînt desenate numai trei planuri de atomi O, cei desenaţi cu contururi mai groase fiind situaţi mai sus.

Acidul silicic, $Si(OH)_4$, se obţine prin hidroliza tetraclorurii de siliciu sau a silanului, aşa cum am văzut mai înainte, sau prin acidularea unei soluţii de silicat de sodiu.

Structura acidului silicic este mult deosebită de a acidului carbonic (ca de altfel şi compoziţia chimică) datorită faptului că siliciul, spre deosebire de carbon, nu formează duble legături cu oxigenul (şi nici cu alte elemente).

Acidul silicic nu poate fi izolat în stare pură. Se pot obţine, prin metodele indicate mai sus, soluţii diluate de $Si(OH)_4$ în apă. După cîtva timp, moleculele de acid silicic reacţionează între ele, dînd molecule din ce în ce mai mari de acizi polisilicici.



Pînă la o anumită dimensiune moleculele acestea mari rămîn în soluţie. Soluţiile lor au însă anumite proprietăţi caracteristice (în special compusul dizolvat nu difuzează prin membrane animale). Soluţiile de acest fel se numesc *soluţii coloide* sau soluri. Cum procesul de împreunare a moleculelor de acid silicic continuă fără întrerupere, în momentul cînd dimensiunile particulelor depăşesc o anumită limită solul coagulează; se precipită un *gel* de bioxid de siliciu (o stare asemănătoare cu gelatina). Acesta este compus din molecule de tipul reprezentat mai sus, dar nu numai liniare ci şi ramificate. Încălzirea acestui gel la 300—400° conduce la bioxid de siliciu, prin eliminarea completă a apei.

Sărurile acidului silicic, *silicaţii*, sînt insolubile în apă, cu excepţia celor ale metalelor alcaline. *Silicatul de sodiu*, numit şi „sticlă solubilă", hidrolizează în soluţie, dînd hidroxid de sodiu. Soluţia de silicat de sodiu este folosită ca adaos pentru săpun şi pentru fabricarea de cleiuri şi chituri.

EXPERIENŢE. *a.* O soluţie concentrată de silicat de sodiu se tratează cu acid clorhidric concentrat. Fiecare picătură de acid produce un precipitat gelatinos. Amestecînd se formează o masă gelatinoasă rigidă ce nu mai curge.

b. Gelul de bioxid de siliciu se filtrează, la început printr-o pînză, apoi prin hîrtie, folosind trompa de vid şi se spală la sfîrşit cu apă multă. O porţiune se calcinează într-un creuzet obţinîndu-se SiO_2, insolubil în apă.

Silicaţii naturali. Scoarţa pămîntului este compusă în marea ei majoritate din silicaţi (peste 80%) şi din silice (circa 15%). Restul mineralelor nu trec de 3%. Analiza arată că, în afară de siliciu şi oxigen, elementul cel mai frecvent din silicaţi este aluminiul. După aceasta urmează Mg, Fe, Ca, Na şi K. În diferiţi silicaţi au fost găsite multe alte elemente, dar în cantităţi mai mici.

Formulele brute ale silicaților, așa cum ele rezultă de la prima vedere, sînt complicate și nu dau indicații ușor de interpretat despre compoziția acestor minerale. Structura silicaților este însă în prezent complet cunoscută.

S-a constatat astfel că majoritatea silicaților sînt sărurile unor anioni macromoleculari compuși din resturi SiO_4, avînd formulele cele mai variate și uneori foarte complicate, cationii respectivi fiind Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+ etc. Cationii cu volum egal se pot înlocui unii prin alții, în proporții variabile și întîmplătoare (*substituție izomorfă*). De asemenea unii dintre atomii Si din macroanioni pot fi înlocuiți cu atomi Al, care au aproximativ același volum.

Printre nenumărații silicați naturali vom menționa *smaraldul*, silicații din *grupa hornblendelor*, *azbestul* (un silicat fibros), *mica* (un silicat stratificat, lucios, argintiu) și silicații din pămînturi, printre care cei mai importanți sînt *caolinita*, *bentonitele* și *montmorilonita*.

Schimbători de ioni. Unii silicați au proprietatea, atunci cînd vin în contact cu soluția unui electrolit, de a absorbi cationul acestuia, cedînd soluției o cantitate echivalentă din alt cation. Acești silicați sînt numiți *schimbători de ioni*.

Pentru scopuri industriale, se fabrică prin topirea cuarțului cu caolin (v. mai departe) și Na_2CO_3, aluminosilicați sintetici, numiți *permutite*. Aceștia se folosesc pentru multe scopuri, între altele pentru purificarea apei de alimentare a cazanelor de aburi. Trecînd apa printr-un filtru de permutită, acesta reține ionii Ca^{2+} și Mg^{2+}, cedînd ioni Na^+. După epuizare, permutita este regenerată cu o soluție de NaCl, care înlocuiește ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} absorbiți de macroanion, prin ioni Na^+.

Alți schimbători de ioni înlocuiesc ionii Na^+ cu ioni de hidrogen H^+ și invers. Se cunosc și schimbători de ioni în care macroanionul este o substanță organică. Pe de altă parte există și schimbători de anioni, care conțin un macrocation.

Tehnologia silicaților. Importante industrii se bazează pe prelucrarea silicaților.

1. *Ceramica.* Materia primă pentru fabricarea materialelor ceramice (cărămizi, oale, obiecte menajere etc.) este *argila*, un material amorf, provenit din silicații primari ai scoarței pămîntului degradați sub influența agenților atmosferici, în special a apei. O dată cu distrugerea rețelei cristaline a acestor silicați, sînt îndepărtați ionii solubili (Na, K, Mg, Ca) și rămîne un silicat de aluminiu, insolubil, amorf, colorat galben sau roșu datorită unui conținut în oxizi ai fierului. *Caolinul* se formează în mod similar prin degradarea silicaților naturali numiți feldspați. Caolinul nu conține decît puțin fier.

Argila ceramică, frămîntată cu apă, dă naștere unei mase vîscoase, plastice, căreia i se poate da o formă, pe care o păstrează după uscare și încălzire („ardere") în cuptoare speciale, la circa 900°. Materialele ceramice obișnuite sînt poroase și permeabile pentru apă (cărămizi, oale, teracote, vase de lut obișnuite); altele, arse la temperatură mai ridicată, sînt mai compacte și impermeabile (obiecte sanitare, faianță). *Porțelanul*, cel mai fin dintre materialele din această categorie, se obține dintr-un amestec de caolin (50%) cu cuarț (25%) și feldspat (25%). Porțelanul este translucid și are o spărtură sticloasă. Temperatura de ardere a porțelanului atinge 1400°.

Obiectele de porţelan se acoperă de obicei cu o *glazură*. Glazura se obţine din caolin, oxid de plumb, borax şi alte minerale, în parte colorate, măcinate fin şi suspendate în apă. Obiectele se acoperă, prin înmuiere, cu un strat subţire din această masă şi apoi se ard. Glazura este o sticlă mai uşor fuzibilă decît obiectul ceramic pe care îl acoperă.

Fabrici mari de obiecte ceramice se găsesc la Sighişoara, şi la Bucureşti.

2. *Sticla*. Unii silicaţi au proprietatea de a nu cristaliza la răcire, ci a da un material amorf, numit sticlă, care se înmoaie înainte de a se topi

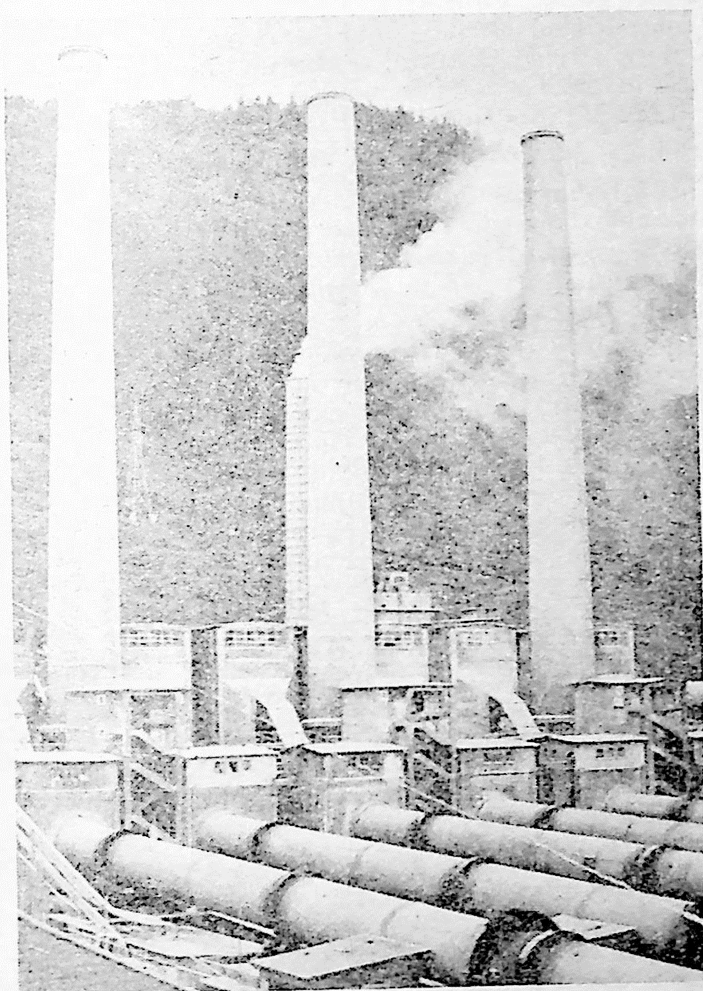


Fig. 70. Vedere parţială a fabricii de ciment din Bicaz. În partea de jos a fotografiei pot fi observate cuptoarele rotative

(devine plastic) și poate fi astfel prelucrat prin suflare sau turnare, dîndu-i-se cele mai variate forme.

Sticla comună pentru geamuri și butelii este un silicat dublu de sodiu și calciu. Sticla se obține topind împreună nisip curat cu piatră de var și carbonat sau sulfat de sodiu. Topirea se face în cuptoare speciale, căptușite cu cărămizi rezistente la temperaturi ridicate (șamotă) și încălzite cu gaz. Sticla ordinară este colorată verde, din cauza silicaților feroși pe care îi conține.

Structura sticlei seamănă cu a silicaților naturali prin aceea că este compusă din macroanioni asemănători cu ai acestora, dar orientați în mod întîmplător și neregulat. Calitățile sticlei variază în mod considerabil cu modificarea compoziției. Sticlele folosite în laborator sînt de obicei mai bogate în SiO_2 decît sticla obișnuită, conțin mai mulți ioni K^+ decît aceasta și conțin de multe ori bor în macroanion. Pentru diferite aparate optice se fabrică sticle speciale conținînd B, P, Pb, Ba, Sb, Zn și alte elemente.

La noi în țară se fabrică sticlă la Turda, Mediaș, Scăeni (lîngă Ploiești).

3. *Cimentul* este un material care, amestecat cu nisip și cu apă, formează un material extrem de dur și rezistent (beton). Cimentul se deosebește prin aceasta de varul stins (hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, care se întărește numai prin reacția cu bioxidul de carbon din atmosferă, cu care formează carbonat de calciu, $CaCO_3$.

Cimentul se obține prin calcinarea unui amestec de piatră de var și argilă, în proporțiile cuvenite pentru a obține compoziția finală dorită. Componentele cimentului, bine amestecate și măcinate fin, se ard în cuptoare tubulare rotative, continue, de mai multe zeci de metri lungime, încălzite în interior cu o flacără de gaz sau de păcură, la circa 1400°. Materialul obținut, care în urma unui început de topire se prezintă sub formă de granule de 2—3 cm diametru (klinker), se macină apoi foarte fin. Această operație finală este importantă pentru obținerea unui ciment de calitate bună.

Ciment se fabrică la București, Medgidia, Cernavodă, Turda, Bicaz, Bîrsești (lîngă Tg.-Jiu) și în alte locuri.

EXERCIȚII

1. Să se arate, fără să se calculeze, care dintre următoarele minerale are cel mai mare conținut de carbon: marmura, magnezita, dolomita, sideroza.

2. Diamantul și grafitul sînt substanțe cristaline constituite din atomi ai aceluiași element: carbonul. Cum s-ar putea dovedi că în rețeaua diamantului atomii sînt așezați mai compact decît în rețeaua grafitului, folosind: *a.* o metodă chimică și *b.* o metodă fizică?

3. Un diamant celebru, numit Regentul (aflat în posesia statului francez), are 136 de carate. Cîți moli de carbon se găsesc în acest diamant?

4. Ce volum de gaz metan (măsurat în condiţii normale) trebuie ars pentru a obţine aceeaşi cantitate de bioxid de carbon ca la arderea unui kilogram de antracit?

5. Se arde un amestec de gaze conţinînd CO, CO_2, H_2 şi N_2. Ce substanţe se vor găsi în gazele rezultate prin ardere?

6. Un stingător de incendiu cu bioxid de carbon, avînd o capacitate de 6 litri, conţine 8 kg CO_2. Ce volum de gaz poate furniza stingătorul dacă robinetul este deschis la 27° şi 1 atm?

(*Indicaţie:* se scade volumul neutilizabil de CO_2 care rămîne în stingător.)

7. S-ar putea folosi azot, în loc de bioxid de carbon, în stingătoarele de incendiu? Justificaţi răspunsul.

8. Se adaugă puţin carbonat de calciu şi puţin bicarbonat de sodiu într-un exces de soluţie de acid clorhidric. *a.* Să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc. *b.* Ce substanţe rămîn după evaporarea completă a soluţiei?

9. Comparaţi structura şi proprietăţile bioxidului de carbon şi acidului carbonic, cu cele ale bioxidului de siliciu şi acidului silicic.

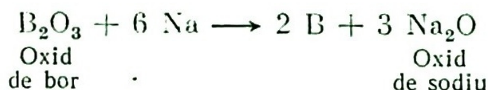
CAPITOLUL XVIII

BORUL

Dintre elementele din grupa a III-a a sistemului periodic, doar borul este nemetal. Ca și celelalte nemetale din perioada a 2-a (carbon, azot, oxigen, fluor), borul prezintă o tendință pronunțată de a forma legături covalente. Atomul liber de bor are trei electroni pe ultimul înveliș și deci poate forma trei covalențe.

Stare naturală. În natură borul nu apare liber, ci numai combinat. *Acidul boric*, H_3BO_3, și diverse săruri cum ar fi *boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, apar sub formă de zăcăminte în pămînt sau se găsesc dizolvate în apele unor lacuri. Și apa de mare conține bor, sub formă de săruri. În scoarța pămîntului borul însoțește unii silicați, însă sub această formă el nu este exploatabil.

Obținere. Borul liber se prepară prin reducerea *oxidului de bor*, la temperatura ridicată, cu unele metale reactive:



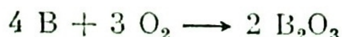
$$B_2O_3 + 6\ Na \longrightarrow 2\ B + 3\ Na_2O$$

Oxid de bor — Oxid de sodiu

Obținerea borului pur este dificilă din cauza tendinței acestui element de a se combina, la temperaturi ridicate, cu materialele cu care se găsește în contact.

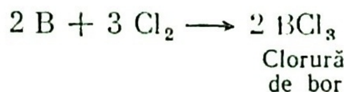
Proprietăți. Borul pur se prezintă sub formă de cristale opace, de culoare cenușie-neagră, cu aspect metalic. Duritatea acestor cristale este foarte mare.

Borul este foarte puțin reactiv. El se combină cu oxigenul doar la temperatură înaltă:



$$4\ B + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ B_2O_3$$

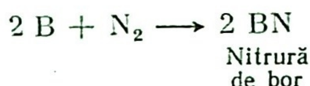
La cald reacționează cu halogenii, de exemplu cu clorul cu care dă clorura de bor:



$$2\ B + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ BCl_3$$

Clorură de bor

Tot la temperatură ridicată se combină şi cu azotul, dînd *nitrura de bor*, o substanţă solidă, foarte rezistentă la temperaturi înalte:



$$2\,B + N_2 \longrightarrow 2\,BN$$

Nitrură de bor

Hidruri de bor (borani). Hidrura de bor simplă, BH_3, nu există, dar se cunosc polimeri (cu structuri complicate). Cel mai simplu este *diboranul*, B_2H_6. Diboranul este un gaz, ceilalţi borani sînt lichizi. Boranii au un miros caracteristic. Ei produc, la inspirare, dureri de cap şi greaţă.

Boranii sînt compuşi nestabili şi reactivi. Ei ard cu mare degajare de căldură. Unii dintre ei se aprind spontan în amestec cu oxigenul.

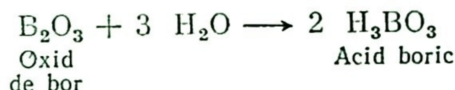
Boranii se descompun cu apa şi cu hidroxizii alcalini, dînd hidrogen şi acid boric (respectiv săruri ale lui):



$$B_2H_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3BO_3 + 6\,H_2$$

Diboran — Acid boric

Compuşi oxigenaţi ai borului. *Oxidul de bor*, B_2O_3, o substanţă cu aspect de sticlă, se obţine prin calcinarea acidului boric. Cu apa, oxidul de bor reacţionează cu degajare mare de căldură, dînd acid boric:



$$B_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3BO_3$$

Oxid de bor — Acid boric

Oxidul de bor este deci anhidrida acidului boric.

Prin topirea oxidului de bor cu cărbune, în cuptor electric, se obţine *carbura de bor*, B_4C. Cristalele de carbură de bor au o duritate foarte mare, asemănătoare cu cea a diamantului.

Acidul boric, H_3BO_3, este o substanţă albă, cristalină, solubilă în apă (puţin la rece şi mult la cald). El are proprietatea de a se volatiliza împreună cu vaporii de apă, cînd se distilă soluţia sa apoasă.

Acidul boric este un acid foarte slab, mai slab decît acidul carbonic şi hidrogenul sulfurat.

Dintre sărurile acidului boric *(boraţi)*, doar cele alcaline sînt solubile în apă.

Tetraboratul de sodiu (boraxul), $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, se obţine prin topirea acidului boric cu carbonat de sodiu. Formează cristale mari, incolore, transparente, solubile în apă uşor la cald şi greu la rece. Soluţia de borax este puternic alcalină, din cauza hidrolizei.

Întrebuinţări ale borului şi ale compuşilor lui. Borul elementar este folosit în metalurgie ca aditiv pentru oţel, căruia îi măreşte duritatea. Cantităţi mici de bor se adaugă siliciului şi germaniului folosiţi pentru fabricarea de semiconductori.

Nitrura de bor este utilizată pentru confecţionarea unor creuzete rezistente la temperaturi foarte înalte şi pentru căptuşirea camerelor de ardere ale unor motoare cu reacţie.

Boranii, care degajă multă căldură la ardere, sînt folosiţi drept combustibili pentru motoare cu reacţie.

Carbura de bor, a cărei duritate rivalizează cu cea a diamantului, serveşte ca abraziv, de exemplu pentru confecţionarea de pietre de polizor.

Acidul boric este folosit în industria alimentară ca agent de conservare şi în industria electrotehnică, împreună cu boratul de amoniu, pentru încărcarea condensatorilor electrolitici. Acidul boric este utilizat de asemenea în farmacie.

Boraxul are multiple întrebuinţări industriale, de exemplu pentru fabricarea unor sticle speciale şi a unor emailuri, ca pulbere de sudură (dizolvă oxizii metalici), pentru ignifugarea şi apretarea unor ţesături. În cosmetică este utilizat pentru prepararea unor pudre, alifii şi săpunuri.

EXERCIŢII

1. La fabricarea carburii de bor din oxid de bor şi cărbune se formează, pe lîngă produsul dorit, şi oxid de carbon. Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice.

2. Calculaţi densitatea diboranului, în grame la litru, în condiţii normale.

3. La încălzire peste 350°, boraxul pierde apa de cristalizare (se deshidratează). Care este scăderea procentuală de greutate la deshidratarea boraxului?

(*Indicaţie:* se raportează masa apei pierdute la masa substanţei iniţiale.)

CAPITOLUL XIX

CARACTERIZAREA GENERALĂ A METALELOR

Locul metalelor în sistemul periodic. Elementele chimice pot fi clasificate în două mari grupe: metale și nemetale. Metalele sînt elemente electropozitive. Ele au tendința de a forma ioni pozitivi, prin pierdere de electroni. Nemetalele sînt elemente electronegative. Ele tind să accepte electroni, dînd ioni negativi.

În grupele sistemului periodic (vezi tabelul de la sfîrșitul cărții) caracterul electropozitiv crește de sus în jos, iar în perioade, de la dreapta spre stînga. Elementele cu caracterul metalic cel mai pronunțat se găsesc deci în colțul din stînga jos al tabelului, iar cele mai electronegative, în dreapta sus.

În tabelul de la sfîrșitul cărții, metalele sînt despărțite de nemetale printr-o linie groasă. Elementele situate în stînga acestei linii, inclusiv elementele tranziționale și cele din clasele lantanidelor și actinidelor, sînt metale; cele din dreapta sînt în general considerate ca nemetale. În realitate, trecerea dintre metale și nemetale nu este însă atît de bruscă, ci progresivă. Elementele vecine cu linia despărțitoare, ca germaniul, staniul, arsenul, stibiul, telurul se aseamănă cu metalele prin unele dintre proprietățile lor, însă și cu nemetalele prin altele.

Proprietăți fizice ale metalelor. Metalele au unele proprietăți fizice comune, caracteristice, care le deosebesc fundamental atît de nemetale cît și de combinațiile chimice. Metalele sînt *opace*, adică opresc trecerea luminii. Ele au un luciu caracteristic — *luciu metalic*, deoarece reflectă toată lumina care ajunge pe suprafața lor. Luciul acesta se observă cel mai bine dacă metalul este proaspăt tăiat sau lustruit.

Metalele se deformează în mod caracteristic sub acțiunea forțelor mecanice. Presate între doi cilindri (laminate) sau lovite cu ciocanul, metalele își schimbă forma fără să se sfărîme, adică sînt *maleabile*. Datorită acestei proprietăți, ele se pot trage în foi, uneori foarte subțiri, sau se pot modela prin presare sau ciocănire (forjare). Plumbul de exemplu este maleabil și poate fi deformat chiar fără efort mare și chiar la temperatura camerei. Unele metale sînt moi (de ex. sodiu), altele sînt dure (cromul, wolframul). O bucată de sulf (nemetal) sau un cristal de clorură de sodiu (o combinație ionică) se sfărîmă însă cînd sînt presate sau lovite.

O altă proprietate mecanică a metalelor, înrudită cu maleabilitatea, este ductilitatea. Metalele pot fi trase în fire, adică sînt *ductile*. Sîrma se fabrică trăgînd o bucată de metal printr-un orificiu practicat într-un metal dur (o filieră). Din anumite metale foarte ductile, cum sînt aurul şi argintul, se pot obţine fire subţiri ca firul de păianjen.

Alte proprietăţi specifice ale metalelor sînt *conductibilitatea electrica* şi *conductibilitatea termică*. În comparaţie cu alte substanţe, metalele conduc bine curentul electric şi căldura. Metalele bune conducătoare de electricitate, ca argintul, cuprul, aurul, sînt şi bune conducătoare de căldură.

Conductibilitatea electrică a metalelor creşte atunci cînd temperatura scade. La temperaturi foarte apropiate de zero absolut, unele metale nu mai opun deloc rezistenţă trecerii curentului electric (fenomenul acesta este numit *supraconductibilitate*).

Metalele au proprietatea de a forma între ele soluţii solide, numite *aliaje*. Uneori, aliajele au caracteristicile unor adevărate combinaţii chimice. Asupra aliajelor vom reveni mai tîrziu, în cursul acestui capitol.

Metalele păstrează unele din proprietăţile lor şi în stare lichidă (cînd sînt topite). În stare lichidă, metalele sînt opace, au luciu caracteristic, conduc bine căldura şi electricitatea. (Un exemplu este mercurul sau sodiul topit). Proprietăţile metalice dispar însă la vaporizare. Vaporii metalelor se comportă la fel ca gazele obişnuite, cu care de altfel se şi pot amesteca (de ex. vaporii de mercur cu aerul).

Legătura metalică. După cum s-a arătat mai înainte, proprietăţile fizice specifice metalelor sînt legate de starea de agregare solidă şi, într-o măsură mai mică, de cea lichidă. Să vedem acum care sînt forţele care leagă atomii în solidele şi lichidele metalice, şi cum se explică proprietăţile caracteristice ale acestora.

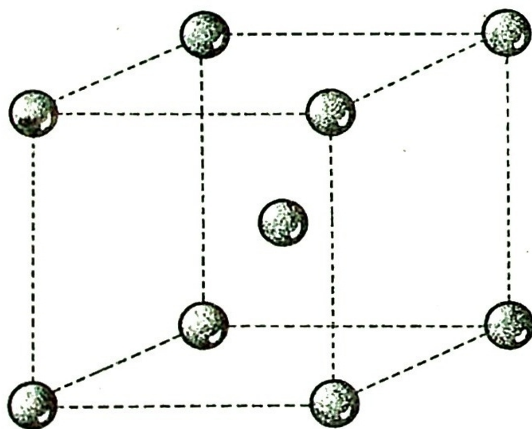


Fig. 71. Orînduirea atomilor în cristalul de litiu.

Metalele sînt substanţe cristaline, adică substanţe în care atomii sînt aşezaţi în mod ordonat, la anumite distanţe unii de alţii, formînd reţele spaţiale. De exemplu, litiul, un metal din grupa I a sistemului periodic, are atomii orînduiţi în modul arătat în figura 71.

Formal, un atom oarecare de litiu poate fi încadrat într-un cub (ale cărui muchii imaginare sînt trasate în desen cu linie punctată), fiecare colţ al cubului fiind ocupat de cîte un atom similar. Atomul de litiu din centrul cubului este astfel înconjurat de alţi opt atomi, aşezaţi la distanţe egale.

Litiul are numărul de ordine $Z = 3$, adică are trei protoni în nucleu și trei electroni în jurul acestuia. Doi electroni formează un înveliș interior complet (1 *s*), iar al treilea se găsește pe stratul 2, într-un orbital 2 *s*. Electronul exterior este electronul de valență, folosit pentru formarea de legături chimice. Avînd un singur electron pe stratul 2, atomul de litiu are deci un orbital 2 *s* parțial ocupat și trei orbitali 2 *p* neocupați.

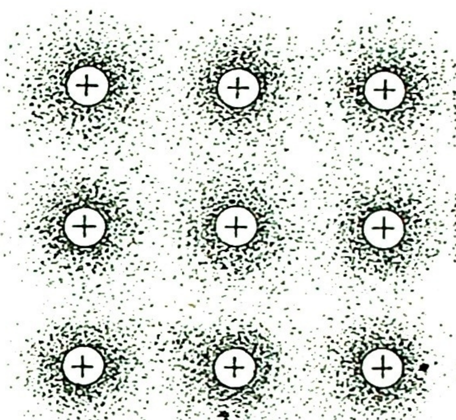


Fig. 72. Reprezentarea unui plan de atomi dintr-un cristal de metal

Atomii din metalele solide, cristalizate, cum este litiul, nu se pot lega prin covalențe obișnuite de atomii vecini cu ei în rețeaua cristalină. Atomii metalelor nu posedă un număr suficient de electroni în stratul exterior (stratul de valență) pentru a forma asemenea legături Nici legături ionice nu sînt posibile, căci atomii metalelor pot pierde electroni (după cum s-a mai spus), formînd ioni pozitivi, dar nu pot accepta electroni spre a forma ioni negativi. Din cauza aceasta se stabilesc între atomii metalelor legături de un tip special, diferite de covalențe și de legăturile ionice.

În metale, electronii de valență sînt puși în comun. Ei nu sînt concentrați în anumite regiuni dintre atomi, ca în cazul legăturii covalente, ci sînt răspîndiți aproximativ uniform între atomi. Un electron nu aparține deci unui anumit atom, ci ansamblului rețelei, bucurîndu-se totodată de o mare mobilitate. Legătura de acest tip este numită *legătură metalică*. Un cristal de metal poate fi comparat cu o rețea de ioni pozitivi plutind într-o atmosferă de electroni (sau de „gaz“ de electroni) mobili (vezi fig. 72).

Mobilitatea aceasta a electronilor explică ușurința cu care metalele conduc căldura și curentul electric.

Atunci cînd se aplică o diferență de potențial electric la capetele unui conductor electric metalic, electronii mobili ai metalului se deplasează tinzînd să compenseze această diferență de potențial. Dacă sursa de potențial electric furnizează în continuare electroni, în interiorul conductorului se stabilește un curent de electroni; se spune în acest caz că prin metal *circulă curent electric*.

Electronii care leagă atomii metalului în cristal nefiind localizați în anumite poziții fixe, ci fiind mobili, legătura metalică nu este orientată în anumite direcții ale spațiului, cum este legătura covalentă. Datorită acestui fapt atomii metalului, sau mai corect plane de atomi din cristalul metalului, pot aluneca unii față de alții, fără ca legătura (metalică) dintre ei să se slăbească. Aceasta explică maleabilitatea și ductilitatea metalelor, despre care s-a vorbit mai sus.

Structura policristalină a metalelor. La temperatura de solidificare a unui metal topit, cristalizarea începe din mai multe puncte (centre de cristalizare) în același timp. Pornind din aceste puncte, cristalele cresc în toate direcțiile, pînă ce suprafețele lor vin în contact cu cele ale cristalelor vecine. Din cauza aceasta, cristalele, de obicei de dimensiuni microscopice, au forme neregulate; ele sînt numite *cristalite*. Metalele sînt, aproape întotdeauna, conglomerate de asemenea cristalite, orientate la întîmplare, în toate direcțiile posibile.

Cristalitele se recunosc prin atacarea cu un reactiv lichid (de exemplu un acid) a suprafeței bine lustruite a metalului. Cristalitele de la suprafață, cu orientări diferite, sînt dizolvate cu viteze inegale, și apar ca un mozaic vizibil la microscop. În modul acesta se determină forma, orientarea și dimensiunile cristalitelor care compun metalul, adică ceea ce se numește *structura policristalină* a metalului.

Cele mai multe metale nu pot cristaliza sub formă de monocristale decît în condiții speciale, de pildă prin răcire lentă în tuburi capilare. Firele de wolfram, utilizate la fabricarea filamentelor becurilor electrice, sînt monocristale foarte lungi.

În practică, se pot modifica unele proprietăți, în special mecanice, ale metalelor, supunîndu-le unor tratamente mecanice și termice cum sînt forjarea, presarea, laminarea, călirea, recoacerea. Prin aceste operații se modifică în mod controlat structura policristalină a metalului, obținîndu-se cristalite de mărimea și orientarea cea mai potrivită.

Aliaje. Dacă se toarnă topitura unui metal peste topitura altui metal, nu întotdeauna se obține un amestec omogen, adică o soluție. Aluminiul topit nu se amestecă de exemplu cu plumbul topit, și nici argintul cu ferul.

Există însă și metale care în stare topită se pot amesteca omogen, dînd soluții, de exemplu argintul cu aurul, stibiul cu plumbul. Unele amestecuri de metale topite rămîn omogene și după solidificare, dînd naștere unor *soluții solide*. Dacă de exemplu se răcește soluția de argint și aur se obține un solid cu aceeași compoziție în tot cuprinsul lui, adică o soluție solidă de argint și aur.

Alte metale formează între ele adevărate combinații, numite *combinații intermetalice*, avînd compoziție constantă. În aceste combinații intermetalice, metalele nu dezvoltă valențele lor normale, așa cum acestea sînt cunoscute din studiul combinațiilor chimice obișnuite.

Se numesc *aliaje* amestecurile (omogene sau neomogene) de metale, care au aspect compact și proprietăți metalice (luciu, maleabilitate, conducere bună a căldurii și electricității). Studiul aliajelor este de mare însemnătate, căci aliajele au aplicații deosebit de importante în tehnică. Multe metale nu se utilizează ca elemente pure, ci sub formă de aliaje. Cel mai cunoscut și important exemplu este ferul care numai în cazuri excepționale și pentru scopuri speciale se utilizează pur. Ferul obișnuit este un aliaj de Fe cu carbon. După proporția de carbon se disting mai multe varietăți tehnice: fonte și oțeluri.

Aliajele sînt mai dure în general şi mai rezistente la solicitări mecanice decît metalele pure. Exemplul cel mai familiar îl constituie iarăşi ferul pur şi oţelul. Rezistenţa la rupere prin întindere a ferului poate fi mărită de 10 ori prin adăugarea de carbon (1%) şi de nichel sau mangan (în proporţii foarte reduse). Alama, un aliaj de cupru şi zinc, este de circa două ori mai rezistentă decît cuprul şi de patru ori mai rezistentă decît zincul.

Duritatea şi rezistenţa aliajelor pot fi explicate în funcţie de legăturile care se stabilesc între atomi. Aşa cum am văzut mai înainte, legătura metalică nu are anumite direcţii şi din cauza aceasta atomii se pot deplasa în interiorul reţelei cristaline, atunci cînd se aplică o forţă exterioară (metalele sînt maleabile). Atomii străini adăugaţi, în special de metaloizi sau de metale mai puţin electropozitive, formează legături rigide, de tip covalent. Prin aceasta, tendinţa de alunecare a planelor de atomi ai metalului, unele faţă de altele, este redusă ceea ce înseamnă o scădere a maleabilităţii şi o creştere a durităţii.

Conductibilitatea electrică a metalelor depinde, după cum s-a mai spus, de uşurinţa cu care electronii liberi se pot deplasa printre ionii pozitivi din reţeaua metalică. Adăugarea de atomi străini are drept consecinţă o micşorare a conductibilităţii electrice, căci unii electroni îşi pierd mobilitatea localizîndu-se în legături rigide. O altă cauză este aceea că reţeaua de cationi prin care se mişcă electronii devine neuniformă, deoarece atomii străini dau cationi cu alte dimensiuni şi alte cîmpuri electrice. Dacă se adaugă de pildă cuprului o proporţie foarte mică, de 1% mangan, conductibilitatea lui electrică se micşorează de trei ori.

Puritatea este aşadar o calitate esenţială a unui conductor electric metalic. Conductorii electrici obişnuiţi se confecţionează din cupru foarte pur (cupru purificat prin electroliză). Mai ieftin şi aproape la fel de buni sînt conductorii (sîrmele) de aluminiu. Uneori este nevoie de conductori electrici cu rezistenţă mare pentru a transforma energia electrică în energie calorică, de ex. la cuptoare electrice, reşouri, fiare de călcat etc. (Pierderea de energie, prin încălzirea conductorului, este proporţională cu rezistenţa lui electrică.) În acest scop se folosesc aliaje cum ar fi nichelina (20% Ni + 80% Cu) şi constantanul (40% Ni + 60% Cu).

Proprietăţi chimice ale metalelor. Metalele, elemente electropozitive, tind să cedeze electronii lor de valenţă altor atomi sau grupe de atomi, în cursul reacţiilor chimice:

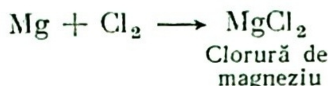


metal ⟶ ion pozitiv (cation) + electroni

Metalele au aşadar *caracter reducător*. După cum s-a mai spus, tendinţa aceasta de a ceda electroni creşte spre colţul din stînga jos al sistemului periodic al elementelor.

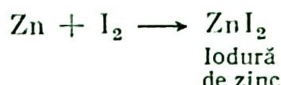
1. Una din proprietăţile chimice caracteristice ale metalelor este reacţia cu elementele electronegative, adică cu elementele care acceptă electroni pentru a-şi completa învelişul exterior.

a) Cu *halogenii*, metalele dau *halogenuri*, adică săruri ale hidracizilor halogenilor:



$$Mg + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2$$

Clorură de magneziu

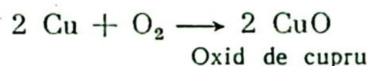


$$Zn + I_2 \longrightarrow ZnI_2$$

Iodură de zinc

EXPERIENȚĂ. Se pun într-o eprubetă 1,5 g cristale de iod, iar peste acestea un strat de 0,5 g pulbere sau granule mici de zinc. Deasupra stratului de zinc se așază un alt cristal de iod. Se picură în eprubetă, cu ajutorul unei pipete, 1—2 picături de apă. După cîteva secunde amestecul începe să sfîrîie (se produce reacția de combinare).

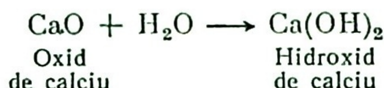
b) În reacția dintre metale și *oxigen* se formează *oxizi:*



$$2\ Cu + O_2 \longrightarrow 2\ CuO$$

Oxid de cupru

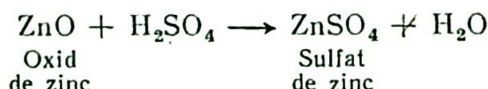
Oxizii metalelor au *proprietăți bazice*. Unii dintre ei reacționează cu apa dînd hidroxizi:



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

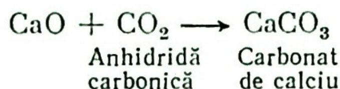
Oxid de calciu — Hidroxid de calciu

Oxizii metalelor reacționează cu acizii și cu anhidridele de acizi, dînd săruri:



$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

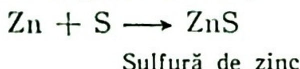
Oxid de zinc — Sulfat de zinc



$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

Anhidridă carbonică — Carbonat de calciu

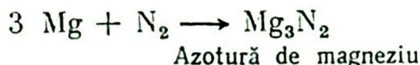
c) Metalele se combină cu *sulful* formînd *sulfuri*, adică săruri ale acidului sulfhidric, H_2S (numit și hidrogen sulfurat):



$$Zn + S \longrightarrow ZnS$$

Sulfură de zinc

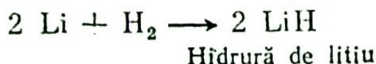
d) Unele metale reacționează cu *azotul* dînd *azoturi (nitruri):*



$$3\ Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

Azotură de magneziu

e) Metalele se pot combina și cu *hidrogenul*, dînd *hidruri:*



$$2\ Li + H_2 \longrightarrow 2\ LiH$$

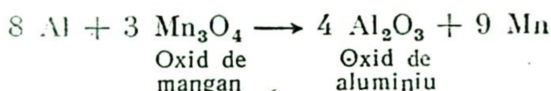
Hidrură de litiu

Metalele din grupele I și II ale sistemului periodic (metalele alcaline și cele alcalino-pămîntoase) formează hidruri ionice, ce conțin *ionul hidrură*, H:$^-$, alături de cationii metalici respectivi. În această reacție, hidrogenul se comportă deci ca un element electronegativ, care acceptă electroni.

Hidrurile metalelor mai puțin electropozitive, din grupele III, IV, V și VI, sînt covalente.

Metalele tranziționale formează niște hidruri cu caracter metalic (luciu, conductibilitate electrică). Compoziția lor nu este constantă, ca la substanțele chimice obișnuite. În aceste hidruri atomii de hidrogen se găsesc intercalați între atomii din rețeaua cristalină a metalului.

2. Unele metale pot înlocui anumite elemente din *oxizi*, adică pot reduce acești compuși. Aluminiul și magneziul, care au o mare afinitate pentru oxigen, reduc mulți oxizi metalici:

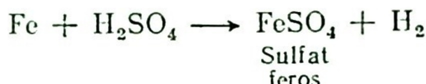


$$8\ Al + 3\ Mn_3O_4 \longrightarrow 4\ Al_2O_3 + 9\ Mn$$

Oxid de mangan; Oxid de aluminiu

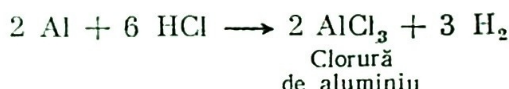
Așa cum vom vedea mai departe, această proprietate este utilizată pentru prepararea unor metale din oxizii lor.

3. Metalele pot reacționa și cu diferiți *acizi*. În această reacție se formează *hidrogen* și *săruri*:



$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

Sulfat feros

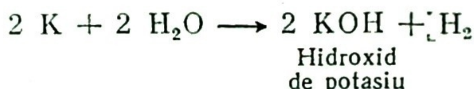


$$2\ Al + 6\ HCl \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$$

Clorură de aluminiu

EXPERIENȚĂ. Peste o bucată de tablă sau sîrmă de aluminiu, aflată într-o eprubetă, se toarnă acid clorhidric diluat. Se produce o degajare intensă de hidrogen. Dacă se apropie de gura eprubetei un chibrit aprins se aude o pocnitură, datorată exploziei amestecului de hidrogen și oxigen.

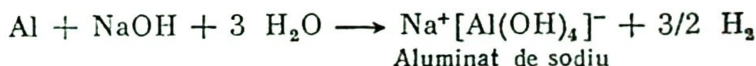
Față de metalele reactive, puternic electropozitive, și *apa* poate funcționa ca un acid. În acest caz se formează în reacție hidroxizi, alături de hidrogen:



$$2\ K + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ KOH + H_2$$

Hidroxid de potasiu

4. Unele metale, puține la număr, cum sînt beriliul, aluminiul, zincul, se dizolvă și în soluții de *hidroxizi alcalini*, degajînd *hidrogen* și formînd *săruri* în care metalul joacă rolul elementului electronegativ:

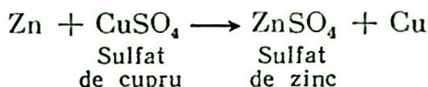


$$Al + NaOH + 3\ H_2O \longrightarrow Na^+[Al(OH)_4]^- + 3/2\ H_2$$

Aluminat de sodiu

EXPERIENȚĂ. Se repetă experiența de mai sus folosind, în loc de acid clorhidric, o soluție de hidroxid de sodiu.

5. Metalele mai electropozitive pot dezlocui pe cele mai puțin electropozitive din *săruri*:



$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

Sulfat de cupru — Sulfat de zinc

EXPERIENȚĂ. Se curăță bine cu șmirghel o bucată de tablă de zinc (luată, de pildă, de la o baterie electrică de buzunar uzată) și se introduce într-o soluție de sulfat de cupru. Zincul se acoperă imediat cu un strat de cupru fin divizat, închis la culoare.

Dacă se folosește zinc sub formă de pulbere sau granule, acestea se agită într-un pahar Erlenmeyer cu soluția de sulfat de cupru. Se formează o suspensie de pulbere de cupru brun-roșcată, care la ședere se depune.

În seria următoare, numită (pentru motive care se vor vedea mai departe) *seria potențialelor electrice*, fiecare metal dezlocuiește pe cele care îl urmează, din combinațiile lor, și este dezlocuit de cele care îl preced, din combinațiile sale.

Seria potențialelor electrice ale metalelor

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

metale comune (electropozitive) — *metale nobile* (mai puțin electropozitive)

Metalele care sînt dezlocuite ușor din combinațiile lor se numesc *metale nobile*, cele care formează ușor săruri dezlocuind alte metale, poartă numele de *metale comune*.

Pile electrice. O pilă electrică este un aparat cu ajutorul căruia energia unei reacții chimice este transformată în energie electrică. Folosind o observație mai veche a lui Galvani (1789), Volta a construit cîțiva ani mai tîrziu primele pile electrice. Pînă la descoperirea inducției electrice, pilele electrice au fost singurele surse de curent electric.

Orice pilă se compune din doi *electrozi*, unul pozitiv, altul negativ, de obicei două metale, fiecare înconjurat de soluția unei sări a sa (un *electrolit*) conținînd cationii săi, firește alături de niște anioni. Cei doi electrozi (poli) sînt în contact electric, în interiorul pilei, prin electroliții lor. Cînd cei doi electrozi sînt uniți, în exteriorul pilei, printr-un conductor metalic (de ex. o sîrmă de cupru sau de alt metal), prin acest conductor trece un curent electric, cu alte cuvinte se scurg electroni, și anume de la polul negativ la polul pozitiv al pilei. Electronii aceștia provin din reacția chimică din pilă.

Vom descrie, pentru înțelegerea fenomenului, *pila Daniell*. Aceasta se compune dintr-un electrod de zinc și unul de cupru, primul înmuiat într-o soluție de sulfat de zinc, cel de-al doilea într-o soluție de sulfat de cupru. Aparatul este despărțit în două compartimente, printr-un perete de material ceramic poros, numit *diafragmă*. Aceasta împiedică (mai mult sau mai puțin perfect) amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} în cursul funcționării pilei (fig. 73).

Am văzut mai sus că dacă introducem o bucată de zinc metalic într-o soluție de sulfat de cupru, se dizolvă zinc și se depune pe el cupru. De

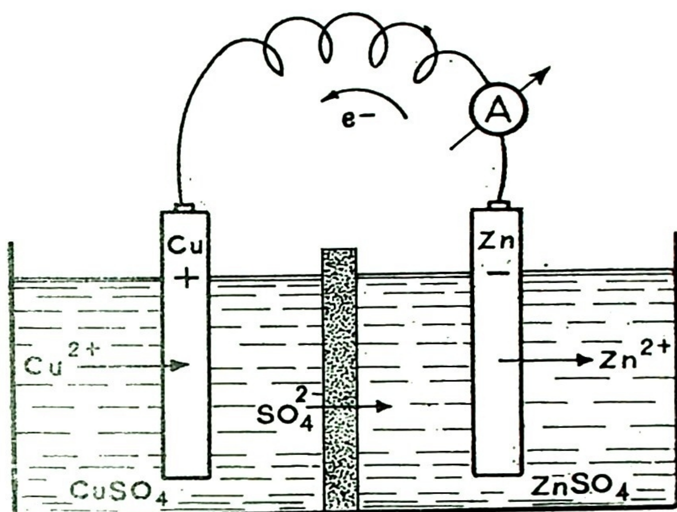


Fig. 73. Pila Daniell

fapt zincul trece în ioni de zinc, iar ionii de cupru în atomi neutri. Putem formula această reacţie astfel:



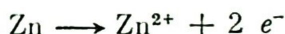
$$Cu^{2+}\,SO_4^{2-} + Zn \longrightarrow Zn^{2+}\,SO_4^{2-} + Cu$$

Observăm că în această ecuaţie chimică ionul de sulfat, SO_4^{2-}, apare şi în membrul stîng şi în cel drept. De fapt ionul SO_4^{2-} nu ia efectiv parte la reacţie şi de aceea nu este necesar să-l mai scriem. Ecuaţia de mai sus poate fi deci redusă la următoarea expresie mai simplă:

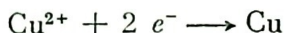


$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Examinînd această ecuaţie, constatăm, că zincul metalic a pierdut doi electroni cînd s-a transformat în ionul Zn^{2+}, iar ionul Cu^{2+} a acceptat doi electroni cînd s-a transformat în cupru metalic. De fapt s-au produs simultan două reacţii, pe care le putem formula separat astfel (notînd cu e^- electronul):



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$$



$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

În pila Daniell, fiecare din aceste reacţii se petrece la electrodul respectiv. În acest caz însă, electronii, în loc de a trece direct de la zinc la cupru, adică prin soluţie (ca în reacţia, discutată mai sus, de dezlocuire a cuprului din soluţie, cu zinc metalic), trec prin circuitul metalic exterior al pilei. În modul acesta ia naştere curentul electric produs de pilă.

Datorită proceselor de transfer de electroni între electrozi şi soluţie, electrodul de zinc capătă un *potenţial electric* negativ în raport cu electrodul

de cupru. Dacă intercalăm între electrozi un voltmetru, putem măsura diferența de potențial între aceștia, numită *forța electromotoare a pilei*, care este de aproximativ 1,1 volți. Dacă intercalăm un ampermetru în circuitul exterior, putem măsura și intensitatea curentului (în amperi) produs de pilă. Intensitatea depinde de suprafața electrozilor, apoi de concentrația ionilor din soluție și de volumul acesteia, adică de masa zincului ce se dizolvă și a cuprului ce se depune, în unitatea de timp.

Pentru a aprecia această „activitate electrică" a metalelor, se obișnuiește să se aleagă anumite condiții standard și un anumit electrod de referință (de comparație). Se pot măsura astfel potențialele electrice ale tuturor metalelor, în funcție de electrodul de referință. Dacă se înșiruie metalele în ordinea creșterii potențialelor lor electrice, se obține *seria potențialelor electrice ale metalelor* prezentată mai înainte (pag. 238).

În afară de pila Daniell, descrisă mai sus, există numeroase alte tipuri de pile electrice.

Pila Leclanché are polul negativ de zinc, iar polul pozitiv de cărbune. Electrolitul este clorura de amoniu. Pilele Leclanché se utilizează sub formă de așa-numite „pile uscate" (pentru lămpi electrice de buzunar, aparate de radio cu tranzistori etc.). În aceste pile soluția de clorură de amoniu este îmbibată într-un material poros.

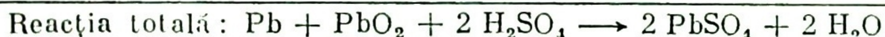
Acumulatorul de plumb este o pilă electrică în care polul negativ este compus dintr-un grătar de plumb avînd ochiurile umplute cu plumb spongios, iar polul pozitiv dintr-un grătar similar cu ochiurile umplute cu bioxid de plumb, PbO_2. Electrolitul este acid sulfuric de 38% (densitatea = = 1,29 cînd pila este încărcată). În timpul funcționării pilei adică atunci cînd ea debitează curent electric, au loc următoarele reacții:



$$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2\ e^- \text{ (la polul negativ)}$$



$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2\ H_2O \text{ (la polul pozitiv)}$$



$$\text{Reacția totală: } Pb + PbO_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$$

Acumulatorul de plumb dezvoltă o forță electromotoare de 2 volți La ambii electrozi se formează sulfat de plumb insolubil, care rămîne aderent la grătarul de plumb.

Avantajul mare al acestui instrument este că reacția chimică ce are loc poate fi condusă și în sens invers (este o reacție chimică reversibilă). Dacă se aplică unui acumulator de plumb „descărcat", adică în care reactanții sînt consumați, o forță electromotoare exterioară mai mare decît 2 volți, reacțiile descrise mai sus au loc în sens invers și pila revine la starea inițială. În limbaj curent se spune că „acumulatorul se încarcă".

Utilizările acumulatorilor de plumb sînt nenumărate. Menționăm aici numai folosirea acumulatorilor la automobile.

Metode generale pentru obținerea metalelor. Cîteva metale se găsesc în stare liberă (necombinate), în natură. Printre acestea se numără mercurul,

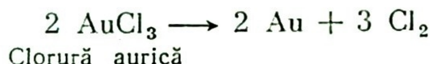
argintul, platina. Marea majoritate a metalelor se găsesc însă în natură sub formă de combinații ca oxizi, halogenuri, sulfuri, sulfați, carbonați, silicați etc., în *minereuri*.

Știm că metodele generale pentru obținerea elementelor din combinațiile lor sînt: descompunerea termică, descompunerea fotochimică (adică prin lumină), electroliza și dezlocuirea unui element prin alt element (vezi pag. 90).

Descompunerea fotochimică nu este aplicată practic la obținerea metalelor, decît într-un singur caz, dar acesta foarte important, fotografia. Reacția de descompunere fotochimică a bromurii de argint stă la baza tehnicii fotografice. Celelalte trei metode, adică descompunerea termică, electroliza și dezlocuirea, sînt folosite, în diverse variante, pentru obținerea industrială și în laborator a metalelor.

Tehnica obținerii din minereuri a metalelor și aliajelor lor, sub formă de semifabricate (lingouri, laminate etc.), poartă numele de *metalurgie*.

1. *Metoda descompunerii termice.* Toate combinațiile chimice se descompun în elemente dacă sînt încălzite la o temperatură suficient de înaltă. Temperatura de descompunere a combinațiilor variază foarte mult cu natura lor. În general, compușii metalelor mai electropozitive se descompun la temperaturi mai înalte decît compușii metalelor mai puțin electropozitive. Metalele nobile se pot obține astfel, deosebit de ușor, la simpla încălzire a oxizilor sau sărurilor lor:



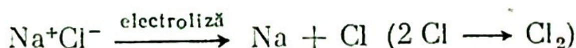
$$2\ AuCl_3 \longrightarrow 2\ Au + 3\ Cl_2$$

Clorură aurică

Pentru metalele comune metoda aceasta nu prezintă interes practic.

2. *Metoda electrolitică.* În timpul unei electrolize, ionii pozitivi de metal (cationi) se deplasează spre electrodul negativ (catod). Aici ei primesc electroni, trecînd în atomi neutri care se depun ca metal, pe catod. Anionii din soluție se deplasează spre polul pozitiv (anod), unde cedează electroni.

Metalele foarte electropozitive cum sînt cele din grupele I, II și III ale sistemului periodic (de ex. Na, K și Al) se obțin prin electroliza unor combinații topite, de ex.:



$$Na^+Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} Na + Cl\ \ (2\ Cl \longrightarrow Cl_2)$$

Metalele care nu reacționează cu apa se obțin prin electroliza sărurilor lor în soluție apoasă. Pe calea aceasta se pot obține metale ca de ex. Ag, Cu, Cr, Ni. Metoda aceasta servește de asemenea și pentru a acoperi metale comune, cu un strat protector, subțire, de metal nobil (galvanizare: nichelare, argintare, cromare etc.).

Cu ajutorul electrolizei se poate realiza și purificarea metalelor. Ca exemplu descriem purificarea (așa-numita rafinare) a cuprului. Anodul este compus dintr-o placă de cupru impur, iar catodul din plasă de sîrmă sub-

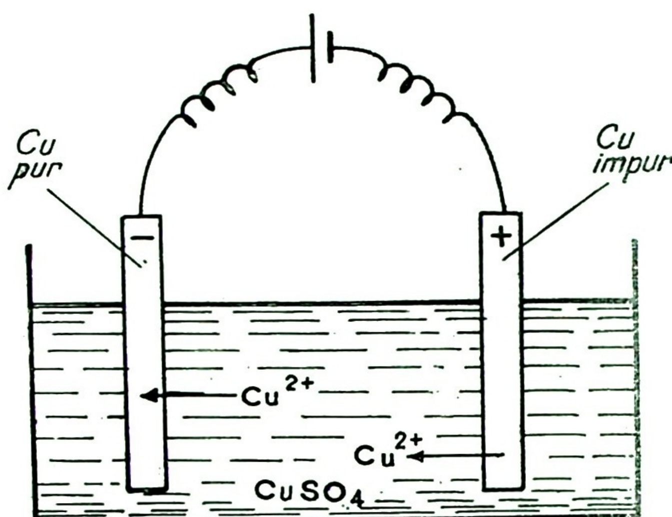
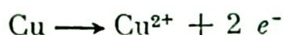


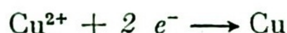
Fig. 74. Rafinarea electrolitică a cuprului.

ţire de cupru pur. Electrolitul este constituit dintr-o soluţie de sulfat de cupru. La anod, atomi de cupru cedează electroni transformîndu-se în ioni de cupru, Cu^{2+}, care trec în soluţie; la catod ioni de cupru acceptă electroni dînd atomi de cupru (cupru metalic) (fig. 74). Ionul SO_4^{2-} nu reacţionează la electrozi. La anod se petrece deci reacţia (e^- = un electron):



$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$

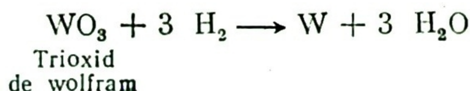
La catod se petrece reacţia:



$$Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$$

Impurităţile din cuprul de la anod trec sub formă de ioni în soluţie sau (dacă sînt metale nobile) se depun sub forma unui noroi, în baia de electroliză.

3. *Metoda dezlocuirii.* a) *Reducerea cu hidrogen.* Oxizii metalelor pot fi reduşi pînă la metal prin încălzire într-o atmosferă de hidrogen:



$$WO_3 + 3\ H_2 \longrightarrow W + 3\ H_2O$$

Trioxid
de wolfram

Obţinute prin această metodă, unele metale apar într-o formă fin divizată, extrem de reactivă, şi se pot aprinde spontan la aer (sînt piroforice). Ferul şi nichelul, preparaţi pe această cale, se folosesc drept catalizatori în reacţii de mare însemnătate.

b) *Reducerea pe cale umedă.* Metalele cu electropozitivitate mai redusă, cum sînt cuprul, argintul, aurul, mercurul, se precipită din soluţiile apoase

ale sărurilor lor sub acțiunea multor agenți reducători ca hidrazina, hidroxilamina, formaldehida, glucoza, în soluție bazică. După condițiile în care se lucrează, metalul se poate obține fie în formă fin divizată, fie ca un strat subțire pe suprafața vasului. Pe calea aceasta din urmă se fabrică oglinzile.

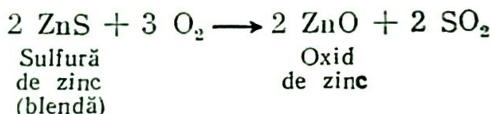
EXPERIENȚĂ. Peste o soluție diluată de azotat de argint ($AgNO_3$), aflată într-o eprubetă, se toarnă cîteva picături dintr-o soluție NaOH, și apoi o soluție de NH_3, pînă la dizolvarea precipitatului de oxid de argint (Ag_2O) format la început. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de formaldehidă (formol) sau de glucoză și se încălzește ușor la flacără. Pe pereții eprubetei se depune o oglindă de argint.

Se pot obține metale și prin reducerea cationilor lor, în soluție, de către alte metale mai electropozitive. Această reacție a fost discutată mai înainte, la proprietățile metalelor (pag. 238).

c) *Reducerea cu cărbune*. Cărbunele este folosit pe scară mare pentru prepararea metalelor prin reducerea oxizilor lor. Dintre minereurile folosite practic pentru fabricarea metalelor, doar puține apar în natură ca oxizi, de exemplu minereurile de staniu și de fer.

Înainte de a fi reduse cu cărbune, minereurile sînt de obicei supuse unor operații de concentrare prin care sînt separate de componentele neutile (*gangă* sau *steril*). Atunci cînd separarea aceasta nu se poate realiza prin mijloace mecanice, se aplică procedeul *flotației*, constînd în tratarea minereului (pulverizat) cu un curent de apă și cu un ulei mai ușor decît apa. Uleiul udă minereul, care este antrenat în spumă, în timp ce ganga, udată de apă, se depune. Se realizează astfel o îmbogățire considerabilă a minereului în componenta utilă.

Minereurile sulfuroase, cum sînt cele de zinc, plumb, cupru, se supun unei încălziri la aer (o așa-numită prăjire oxidantă) pentru a fi transformate în oxizi:



$$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$$

Sulfură de zinc (blendă) — Oxid de zinc

Pentru îndepărtarea componentelor străine ale minereurilor se adaugă, în timpul procesului de reducere cu cărbune, substanțe care formează cu acele impurități combinații ce se topesc ușor și care au densitate mai mică decît metalul. Aceste combinații se strîng deasupra metalului topit, sub formă de *zgură*. Dacă ganga este acidă (conține SiO_2) se adaugă substanțe bazice (var, oxid de fer); dacă ea este bazică, se adaugă substanțe acide (SiO_2 sub formă de nisip).

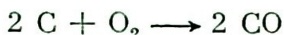
Reducerea cu cărbune se realizează în furnale de diferite forme, adaptate condițiilor reacției respective. Amestecul de minereu și de cărbune, împreună cu adaosurile pentru formarea zgurii, se introduc continuu pe la partea superioară a cuptorului, iar pe la partea inferioară, pe unde se suflă aer, se extrag din timp în timp zgura și metalul, în stare topită. (Într-un alt capitol se va descrie, mai amănunțit, procedeul de reducere a oxizilor de fer.)

Reacția chimică a reducerii cu cărbune a oxidului unui metal bivalent (notat cu Me) este următoarea:

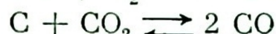


$$2\ MeO + C \longrightarrow 2\ Me + CO_2$$

În practică, la temperaturile înalte la care are loc reducerea se produc și alte reacții, din care rezultă oxid de carbon:



$$2\ C + O_2 \longrightarrow 2\ CO$$



$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$$

Oxidul de carbon este și el un agent reducător care poate reacționa cu oxidul de metal:

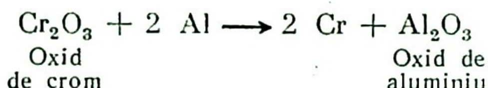


$$MeO + CO \longrightarrow Me + CO_2$$

Un exemplu de aplicare a acestor reacții îl vom întîlni în capitolul „Ferul". Metalele din grupele I, II și III, precum și unele metale tranziționale ca manganul, cromul, wolframul, titanul, nu pot fi obținute prin metoda reducerii cu cărbune, fiindcă ele se combină cu excesul de carbon, îndată ce sînt puse în libertate, dînd carburi.

d) *Dezlocuirea prin alte metale.* S-a vorbit mai înainte de dezlocuirea prin alte metale, a metalelor din soluțiile apoase ale sărurilor lor. Aici ne ocupăm de o reacție similară, care însă are loc *pe cale uscată,* și la temperatură ridicată.

Unele metale cu afinitate mare pentru oxigen, ca magneziul și aluminiul, pot dezlocui alte metale din oxizii lor. În *metoda aluminotermiei* se aprinde un amestec de pulbere de aluminiu și oxid de metal. Căldura de reacție degajată este foarte mare și de aceea metalele se obțin în stare topită. Metoda aceasta este folosită pentru obținerea în stare pură a cromului, manganului și vanadiului:



$$\underset{\text{Oxid de crom}}{Cr_2O_3} + 2\ Al \longrightarrow 2\ Cr + \underset{\text{Oxid de aluminiu}}{Al_2O_3}$$

Coroziunea metalelor. Multe metale uzuale reacționează ușor cu oxigenul din aer și cu apa, dînd oxizi, respectiv hidroxizi. Deosebit de păgubitoare pentru economia națională este *ruginirea ferului,* datorită căreia se pierd anual cantități uriașe de metal.

În aer uscat ferul nu ruginește, nici în apă, ce nu conține oxigen dizolvat. Prezența acizilor chiar slabi (de ex. acid carbonic, H_2CO_3, provenit din CO_2 și apă) și a sărurilor (de ex. NaCl, mai mult încă $MgCl_2$) favorizează coroziunea. Alte săruri (de ex. Na_2CO_3 și unele substanțe organice) dimpotrivă, inhibă ruginirea ferului.

Rugina este un oxid de fer hidratat, care corespunde formulei FeO(OH).

Dacă bucata de fer se află în contact electric cu un metal situat în seria potențialelor electrice înaintea ferului, de ex. cu Zn sau Mg, atunci acest metal se corodează, iar ferul rămîne intact. Se formează o pilă electrică în care metalul mai puțin nobil decît ferul cedează electroni, este deci polul

negativ, iar ferul este polul pozitiv. Invers, dacă ferul este în contact cu un metal mai nobil, de ex. cu cupru, ferul este corodat şi cuprul rămîne neatacat.

Pentru a proteja ferul (şi alte metale) împotriva coroziunii, el este acoperit cu un strat protector de lac sau vopsea. Vopseaua este compusă dintr-o substanţă organică (ulei de in) amestecată cu pulberi de compuşi anorganici (de ex. cu oxid feric, Fe_2O_3, sau cu miniu de plumb, Pb_3O_4).

Unele metale cum sînt Mg, Al, Cr şi Ni se acoperă cu un strat subţire de oxid, care apără restul metalului de coroziune. Fenomenul se numeşte *pasivitate*. Un exemplu obişnuit este aluminiul, care deşi este situat în seria potenţialelor electrice ale metalelor imediat după metalele alcaline, este perfect rezistent faţă de oxigenul din aer şi faţă de apa curată.

Un alt procedeu de protejare a ferului şi a altor metale constă în acoperirea lor, pe cale electrolitică (galvanizare) cu un strat subţire dintr-un metal care este pasiv în sensul arătat mai sus, de ex. cu crom sau nichel (cromare, nichelare etc.). De asemenea se acoperă tabla de fer cu un strat de zinc (tablă galvanizată) care, din aceleaşi motive, este mai stabil faţă de agenţii atmosferici decît ferul.

EXERCIŢII

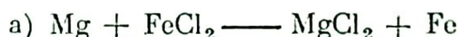
1. Faceţi o comparaţie între proprietăţile fizice ale metalelor şi cele ale nemetalelor solide.

2. Explicaţi proprietăţile fizice ale metalelor ţinînd seama de natura legăturilor dintre atomii lor.

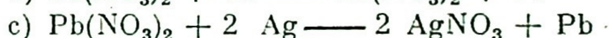
3. Arătaţi cum se modifică proprietăţile fizice ale metalelor prin alierea lor cu alte metale.

4. Un gram de aluminiu este lăsat să reacţioneze complet cu un exces de soluţie de acid clorhidric. Aceeaşi cantitate de aluminiu este apoi dizolvată în soluţie de hidroxid de sodiu. În care reacţie rezultă mai mult hidrogen?

5. La ecuaţiile chimice scrise mai jos indicaţi vîrful săgeţii, arătînd în ce sens se pot produce transformările chimice:


a) $Mg + FeCl_2 —— MgCl_2 + Fe$


b) $Fe(NO_3)_2 + Cu —— Cu(NO_3)_2 + Fe$


c) $Pb(NO_3)_2 + 2\ Ag —— 2\ AgNO_3 + Pb$

6. Cum variază densitatea acidului sulfuric din acumulatorul de plumb, în timpul descărcării acestuia?

7. În industria metalurgică, cantităţi foarte mari de sulfuri naturale de zinc, cupru, plumb etc. sînt încălzite la aer (prăjite) pentru a fi transformate în oxizii metalelor respective. În această reacţie rezultă şi un produs gazos. Care este acest gaz şi la ce este el folosit în industrie?

CAPITOLUL XX

METALELE DIN GRUPA I (METALELE ALCALINE)

Prezentare generală. Grupa metalelor alcaline cuprinde următoarele elemente, care formează grupa I a sistemului periodic:

litiu	(Li)
sodiu	(Na)
potasiu	(K)
rubidiu	(Rb)
cesiu	(Cs)
franciu	(Fr)

Atomii metalelor alcaline au în stratul lor de valență un singur electron. Acest electron ocupă un orbital *s*.

Caracterul chimic al metalelor alcaline este determinat de tendința lor de a pierde electronul de pe ultimul strat, în cursul transformărilor chimice. Aceste elemente sînt așadar *monovalente*. Prin pierderea electronului de valență atomul de metal alcalin devine un ion pozitiv cu sarcina +1:



$$Na\cdot \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$$

Firește, electronul eliminat într-o reacție chimică nu este nici un moment liber. El se transferă doar de la atomul metalului alcalin, electropozitiv, la un atom electronegativ.

Ionii pozitivi formați au aceleași învelișuri electronice ca și gazele inerte cu număr atomic mai mic cu o unitate. Ionul de sodiu ($Z = 11$), Na^{+}, are astfel două straturi de electroni, primul constituit din doi electroni (dublet), iar al doilea din opt electroni (octet). Aceste straturi de electroni sînt identice cu cele din atomul de neon (cu numărul atomic $Z = 10$). Ionul de potasiu, K^{+}, are aceleași straturi de electroni ca gazul rar argon etc.

Metalele alcaline sînt elemente foarte reactive. Reactivitatea lor crește de la litiu spre franciu, adică în sensul creșterii caracterului electropozitiv în grupă.

Stare naturală. Din cauza marii lor reactivități metalele alcaline nu se găsesc în natură în stare liberă ci, numai sub formă de combinații (halogenuri, sulfați, silicați etc.). În aceste combinații, metalele alcaline sînt conținute ca ioni pozitivi.

Sodiul și potasiul sînt foarte răspîndite în scoarța pămîntului. Ele sînt componente importante ale multor minerale, în special ale silicaților. Ioni de sodiu se găsesc, în concentrații relativ mari, în apa mărilor și oceanelor,

alături de ionul Cl^-. În cantități mult mai mici se mai găsesc în apa mărilor și oceanelor ionii K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-} și CO_3^{2-}. Dacă se evaporă un litru de apă din ocean rămîn cca. 35 g săruri, din care 27 g de NaCl, iar restul săruri rezultate din unirea prin electrovalență a celorlalți ioni. Numărul sarcinilor pozitive ale acestor ioni este firește egal cu cel al sarcinilor negative (soluția tuturor acestor ioni este neutră electric). În unele țări, apa marină este lăsată să se evapore în bazine mari, sub acțiunea căldurii solare, pentru a se obține clorura de sodiu, NaCl (sarea).

În multe regiuni ale globului se găsesc, în scoarța pămîntului, zăcăminte imense de clorură de sodiu, unele de mare puritate. În țara noastră se găsesc zăcăminte de sare bogate, la Tîrgul Ocna, Slănic-Prahova, Ocnele Mari, Uioara, Ocna Mureș și în alte locuri. Extragerea sării se face fie prin metode miniere în exploatări numite saline, fie prin dizolvare în apă pompată prin tuburi de sondă introduse pînă în stratul de sare (vezi fig. 41). Există și zăcăminte de săruri de potasiu (KCl, K_2SO_4), însă acestea sînt mai rare.

Litiul este un element mai puțin răspîndit. El apare în anumiți silicați și în alte minerale.

Rubidiul și *cesiul* sînt elemente rare. Ele însoțesc, în proporții reduse, sodiul și potasiul, în unele minerale.

Franciul este un element radioactiv. El se transformă spontan în alte elemente, emițînd anumite radiații. Franciul se găsește în natură în proporții extrem de reduse. Cantități foarte mici din acest element au fost obținute pe cale artificială, în laboratoare de fizică nucleară.

Obținere. Metalele alcaline se obțin prin *electroliza clorurilor lor topite*. Electroliza clorurii de sodiu a fost descrisă mai înainte, la pag 80. În mod asemănător se obține potasiul, prin electroliza unui amestec de KCl cu KF.

Proprietăți fizice. Metalele alcaline se prezintă ca niște mase moi, care se pot tăia cu cuțitul. Ele sînt foarte maleabile și pot fi presate sau, în general, deformate, cu efort mic.

Proaspăt tăiate, metalele alcaline au un luciu metalic alb-argintiu. El dispare la aer după scurtă vreme, dar se menține neschimbat în vid sau în atmosferă de gaz inert.

Punctele de topire (p.t.) ale metalelor alcaline sînt joase, în comparație cu ale altor metale, și descresc cu numărul atomic, după cum se vede din tabelul de mai jos.

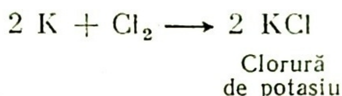
Număr atomic	Element	Simbol	Masă atomică rotunjită	P.t. °C	Densitate g/cm^3
3	Litiu	Li	7	197°	0,53
11	Sodiu	Na	23	98°	0,97
19	Potasiu	K	39	63,5°	0,86
37	Rubidiu	Rb	85,5	39	1,53
55	Cesiu	Cs	133	28,5°	1,87

Metalele alcaline sînt metale uşoare, adică au densităţi mici (vezi tabelul de mai înainte). Densităţile litiului, sodiului şi potasiului sînt mai mici decît cea a apei. Litiul este chiar mai uşor decît petrolul.

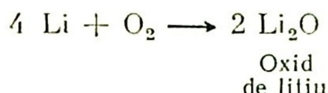
Metalele alcaline conduc bine curentul electric şi căldura.

Proprietăţi chimice. Metalele alcaline sînt elemente deosebit de reactive. Ele reacţionează cu apa (chiar cu umezeala atmosferică) şi cu oxigenul din aer. De aceea metalele alcaline trebuie conservate ferite de aer, de obicei sub un strat de petrol.

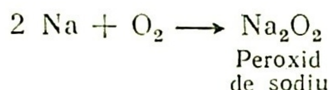
1. Metalele alcaline reacţionează energic cu halogenii, dînd săruri ale hidracizilor acestora *(halogenuri):*



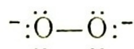
2. Prin ardere în aer uscat, litiul se transformă în *oxid de litiu:*



Sodiul se comportă deosebit în această reacţie, dînd *peroxid de sodiu,* o pulbere albă cristalină:

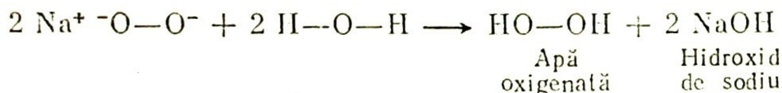


Peroxidul de sodiu este constituit din ioni de sodiu, Na^+, şi ioni de peroxid, O_2^{2-}, care au următoarea structură electronică:

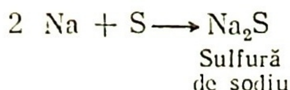


Ion de peroxid

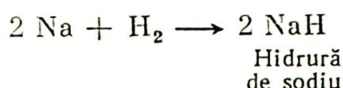
Peroxidul de sodiu reacţionează cu apa şi formează apă oxigenată, alături de hidroxid de sodiu:



3. Metalele alcaline se combină energic şi cu sulful, dînd *sulfuri:*



4. Datorită caracterului lor extrem de electropozitiv, metalele alcaline reacţionează cu hidrogenul (care se comportă în acest caz ca un element electronegativ), dînd *hidruri* ionice:

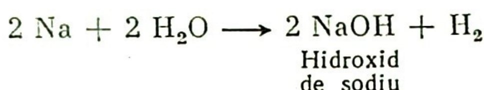


$$2\,Na + H_2 \longrightarrow 2\,NaH$$

Hidrură de sodiu

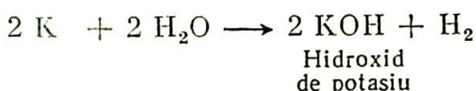
Hidrurile alcaline conţin ionul hidrură, $H:^-$. Ele au un caracter puternic reducător.

5. Metalele alcaline reacţionează cu apa, dînd *hidroxizi* şi *hidrogen*:



$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$$

Hidroxid de sodiu

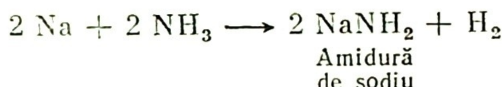


$$2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2$$

Hidroxid de potasiu

Reacţia aceasta este foarte violentă (vezi experienţa de la pag. 92). Căldura rezultată topeşte metalul şi poate chiar provoca aprinderea hidrogenului degajat (în special în cazul potasiului). De aceea se recomandă o deosebită grijă ori de cîte ori se lucrează cu sodiu metalic, al cărui contact cu apa trebuie evitat cu multă grijă.

6. Cu amoniacul, metalele alcaline formează la încălzire (cca. 300°C) *amiduri:*



$$2\,Na + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,NaNH_2 + H_2$$

Amidură de sodiu

Amidurile sînt substanţe cristaline, ionice, ce conţin ionul amidură, $:\ddot{N}H_2^-$. Ele nu sînt stabile în prezenţa apei, care le hidrolizează energic:



$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3$$

Identificare. Introducînd metalele alcaline sau combinaţii volatile ale lor (de ex. cloruri), în flacăra neluminoasă a unui bec cu gaz, aceasta se colorează în mod caracteristic pentru fiecare element, anume:

Li	roşu-carmin
Na	galben
K, Rb, Cs	violet

Colorarea flăcării se foloseşte curent în chimia analitică pentru identificarea metalelor alcaline. Deosebit de intensă este coloraţia flăcării produsă de sodiu şi de aceea cu ajutorul ei se pot recunoaşte cantităţi extrem de mici din acest metal.

EXPERIENȚĂ. Se curăță bine o sîrmă de nichelină, apoi un capăt al ei se arde în flacăra incoloră a unui bec de gaz pînă ce aceasta nu se mai colorează în galben. Sîrma este înmuiată apoi într-o soluție de clorură de sodiu și reintrodusă în flacără; aceasta se va colora în galben.

Se spală bine cu apă sîrma de nichelină și se repetă experiența de mai sus, folosind soluții de clorură de litiu și clorură de potasiu. Apar colorațiile caracteristice arătate mai înainte.

În locul sîrmei de nichelină este mai indicat să se folosească un fir de platină sau un bastonaș de oxid de magneziu, dacă acestea există în laborator.

Întrebuințări. În stare elementară (necombinate), metalele alcaline au relativ puține utilizări industriale. Sodiul metalic, obținut prin electroliza clorurii de sodiu, servește ca materie primă pentru fabricarea cianurii de sodiu. Aceasta se obține din amidura de sodiu (vezi mai sus) prin încălzire cu cărbune de lemn la 600°C. Sodiul metalic se utilizează apoi mult în sinteze organice. Un aliaj al sodiului cu plumb și calciu servește pentru turnarea de lagăre de vagoane de cale ferată.

Combinațiile metalelor alcaline au nenumărate întrebuințări, în cele mai diverse domenii. Despre multe combinații ale metalelor alcaline am învățat în anii trecuți, la studiul compușilor nemetalelor.

Proprietăți fiziologice. Sodiul și potasiul sînt elemente indispensabile pentru viața oricărei celule.

Sodiul joacă un rol important în fiziologia animalelor, iar potasiul în cea a plantelor. Solurile mult cultivate pot sărăci pînă într-atît în ioni K^+ încît dezvoltarea normală a plantelor este împiedicată. Este necesar de aceea să se adauge în soluri săruri de potasiu, în special KCl, ca îngrășăminte chimice (alături de combinații ale celorlalte elemente necesare plantelor: azotul și fosforul).

Sodiul are importanță mai mică pentru plante, decît potasiul. Sodiul este asimilat însă de plantele marine. De aceea cenușa plantelor marine conține sodiu, iar cea a plantelor terestre potasiu (sub formă de carbonați).

Sodiul și potasiul apar în cantități aproape egale în organismul animal. În timp însă ce sodiul este conținut mai ales în lichidele din organism, de exemplu în serul sanguin, sub formă de NaCl (dar și ca bicarbonat și fosfat), potasiul este legat de materia celulelor (el se găsește de exemplu în celulele roșii ale sîngelui).

Necesarul zilnic în NaCl, al unui om adult, este de cca. 5 g, dar organismul se acomodează și cu cantități mai mari sau mai mici. Necesarul zilnic de KCl este de cca. 3 g.

HIDROXIZI ALCALINI

Hidroxidul de sodiu, NaOH, numit în industrie și *sodă caustică*, este, dintre compușii sodiului, acela care se fabrică în cele mai mari cantități și are cele mai variate utilizări.

Obținere. Există două procedee industriale care se aplică pe scară mare pentru fabricarea hidroxidului de sodiu:

1. *Procedeul caustificării* folosește ca materie primă carbonatul de sodiu. Acesta se tratează, în soluție apoasă, cu hidroxid de calciu (var stins):



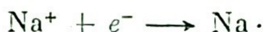
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\ NaOH + CaCO_3$$

Carbonatul de calciu care se formează este insolubil în apă și se depune. Soluția de hidroxid de sodiu se filtrează și apoi se evaporă.

2. *Electroliza soluției apoase de clorură de sodiu* se aplică pe scară din ce în ce mai mare din două motive. Întîi, prin acest procedeu se formează pe lîngă hidroxid de sodiu și clor. Cum industria organică cere, în actuala conjunctură, cantități din ce în ce mai mari de clor, procedeul electrolizei clorurii de sodiu este aplicat pe scară tot mai mare. În al doilea rînd, hidroxidul de sodiu obținut prin procedeul electrolizei este mai pur decît cel obținut prin procedeul caustificării.

Procedeul electrolizei clorurii de sodiu a fost descris la pag. 127. Aici amintim numai pe scurt reacțiile chimice și modul de lucru.

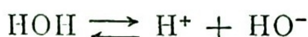
Se știe că soluția apoasă de clorură de sodiu conține ioni Na^+ și ioni Cl^-. La trecerea curentului electric, ionii Na^+ sînt atrași spre catod (polul negativ), iar ionii Cl^- spre anod (polul pozitiv). Catodul cedează electroni fie ionilor Na^+, fie ionilor de hidrogen, H^+, care se găsesc întotdeauna în foarte mici concentrații în apă, alături de ioni HO^-. Ionii Na^+ se transformă, prin acceptare de electroni, în atomi Na. Aceștia reacționează însă cu apa dînd ioni Na^+, ioni HO^- și atomi H, care se unesc cîte doi în molecule H_2. La catod au loc deci reacțiile:



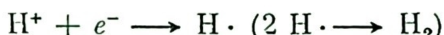
$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na\cdot$$



$$Na\cdot + HOH \longrightarrow Na^+ + HO^- + H\cdot (2\ H\cdot \longrightarrow H_2)$$



$$HOH \rightleftarrows H^+ + HO^-$$



$$H^+ + e^- \longrightarrow H\cdot\ (2\ H\cdot \longrightarrow H_2)$$

La anod ionii Cl^- cedează un electron, dînd întîi atomi, apoi molecule de clor:



$$Cl^- \longrightarrow e^- + Cl\cdot\ (2\ Cl\cdot \longrightarrow Cl_2)$$

Amintim că există două procedee industriale pentru electroliza clorurii de sodiu:

a. *Procedeul cu diafragmă* (vezi fig. 42) folosește o pînză deasă de fibre de azbest, diafragmă permeabilă pentru ioni, dar împiedicînd amestecarea soluțiilor din jurul anodului și catodului. Anodul este de cărbune (care nu este atacat de clor), iar catodul de fer. Clorul se degajă gazos din spațiul anodic, iar soluția din spațiul catodic se scoate continuu și se concentrează pentru a îndepărta clorura de sodiu rămasă neelectrolizată și apoi pentru a izola hidroxidul de sodiu.

b. În *procedeul cu catod de mercur* diafragma nu mai este necesară, căci sodiul se dizolvă în mercur, cu care formează un aliaj (amalgam). Acesta

nu reacţionează cu apa, atîta timp cît trece curentul. De aceea amalgamul se lasă să curgă în alt vas, în care reacţionează cu apă curată, dînd NaOH. Mercurul rămas se reintroduce în vasul de electroliză.

Proprietăţi. Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanţe albe, opace, cristaline, foarte higroscopice (adică absorb umezeala atmosferică). Se topesc la temperaturi relativ joase: NaOH la 328°C, iar KOH la 360°C.

În apă, hidroxizii de sodiu şi de potasiu sînt extrem de uşor solubili. Apa este reţinută cu aviditate, chiar la temperatură mai înaltă, şi nu se elimină în întregime decît la topire.

Dizolvarea hidroxizilor alcalini în apă are loc cu degajare de căldură. Acest fenomen se datoreşte formării unor legături slabe, dar numeroase, între ionii Na^+, respectiv HO^- şi moleculele de apă (*hidratarea* ionilor).

Hidroxizii metalelor alcaline sînt baze puternice. O reacţie caracteristică a lor, ca de altfel a tuturor bazelor, este reacţia de neutralizare cu acizii, de ex.:

$$KOH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat acid de potasiu}}{KHSO_4} + H_2O$$

$$KOH + KHSO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de potasiu}}{K_2SO_4} + H_2O$$

Hidroxizii alcalini se combină cu anhidridele de acizi, de pildă pot absorbi bioxidul de carbon:

$$2\,NaOH + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + H_2O$$

Fiind baze foarte puternice, hidroxizii alcalini pot dezlocui bazele mai slabe din sărurile lor:

$$\underset{\text{Sulfat de cupru}}{CuSO_4} + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + \underset{\text{Hidroxid de cupru}}{Cu(OH)_2}$$

$$\underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl} + NaOH \longrightarrow NaCl + \underset{\text{Amoniac}}{NH_3} + H_2O$$

Unele metale cum sînt aluminiul şi zincul, numite metale amfotere, se dizolvă atît în acizi cît şi în soluţii de hidroxizi alcalini (vezi mai înainte, pag. 237).

Întrebuinţări. Hidroxidul de sodiu se fabrică industrial în cantităţi foarte mari şi are întrebuinţări nenumărate. Vom menţiona folosirea hidroxidului de sodiu la fabricarea săpunului, a fibrelor de celuloză (viscoză), precum şi în industria organică (coloranţi şi produse farmaceutice).

CARBONATUL DE SODIU

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3, numit curent *sodă*, este de asemenea un compus cu importanță practică mare. El este folosit în două forme diferite: anhidru (adică fără apă de cristalizare), numit astfel și *sodă calcinată*, sau hidratat (cristalizat), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Cristalele de carbonat de sodiu hidratat sînt transparente și foarte ușor solubile în apă.

Tratat cu acizi, chiar slabi (de ex. cu acid acetic), carbonatul de sodiu degajă bioxid de carbon, CO_2, și dă sarea acidului respectiv. Datorită acestei proprietăți, carbonatul de sodiu servește pentru neutralizarea acizilor, dar este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu. Carbonatul de sodiu mai servește și la fabricarea sticlei.

Procedeul pentru fabricarea carbonatului de sodiu din clorură de sodiu (procedeul Solvay) a fost descris mai înainte, la pagina 216.

EXERCIȚII

1. Folosind tabelul sistemului periodic arătați ce straturi de electroni posedă elementele din grupa metalelor alcaline și cîți electroni conține fiecare strat.

2. Folosind datele de la pag. 247 calculați concentrația molară de NaCl în apa oceanelor.

3. Să se calculeze cîte kg de sodiu și cîți m^3 de clor (în condiții normale) rezultă la electroliza unei tone de clorură de sodiu.

4. Ce proprietate comună arată apa și amoniacul în reacțiile lor cu metalele alcaline?

5. Scrieți ecuația reacției dintre carbonatul de sodiu și acidul clorhidric.

6. Cît cîntărește soda calcinată obținută dintr-un kilogram de carbonat de sodiu hidratat?

CAPITOLUL XXI

METALELE DIN GRUPA A II-A (METALELE ALCALINO-PĂMÎNTOASE)

Prezentare generală. Grupa metalelor alcalino-pămîntoase este formată din următoarele elemente:

beriliu	(Be)
magneziu	(Mg)
calciu	(Ca)
stronțiu	(Sr)
bariu	(Ba)
radiu	(Ra)

Atomii metalelor alcalino-pămîntoase au cîte doi electroni pe ultimul strat de electroni. Acești electroni exteriori, sau electroni de valență, ocupă un orbital *s*. În cursul reacțiilor chimice, metalele alcaline cedează acești doi electroni altor atomi, dînd ioni pozitivi cu configurație electronică de gaz rar, de ex.:



$$Ca: \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$

Deoarece pot pierde doi electroni, metalele alcalino-pămîntoase sînt *bivalente* sau mai exact dau naștere la cationi bivalenți.

Elementele din grupa a II-a sînt reactive, dar mai puțin decît elementele din grupa I. Reactivitatea acestor elemente, adică ușurința cu care cedează electronii de valență (caracterul electropozitiv), crește ca în orice grupă a sistemului periodic de sus în jos, în cazul de față de la beriliu la radiu. Cel mai puțin electropozitiv dintre elementele grupei a doua, beriliul, seamănă, prin unele proprietăți ale sale, cu cel de-al doilea element din grupa a III-a, aluminiul.

Metalele din grupa a II-a au fost numite *metale alcalino-pămîntoase*, deoarece s-a constatat că oxizii și hidroxizii reprezentanților tipici ai acestei familii, calciul, stronțiul și bariul, au o comportare intermediară între hidroxizii metalelor alcaline, puternic bazici, și o clasă de oxizi foarte

slab bazici numiţi înainte „pămînturi", al căror reprezentant tipic este oxidul de aluminiu.

Stare naturală. Ca şi elementele din grupa I, metalele din grupa a II-a nu se găsesc în stare liberă în natură, ci numai sub formă de combinaţii ce conţin ionii lor pozitivi.

Beriliul este un element relativ rar. El se găseşte într-un silicat natural numit *beril*. Varietăţi pure de beril, colorate în verde prin urme de crom, constituie piatra preţioasă numită *smarald*.

Magneziul şi *calciul* sînt elemente foarte răspîndite. Ele apar în cantităţi mari în scoarţa pămîntului, ca silicaţi sau ca depozite de carbonaţi cum ar fi *piatra de var* şi *marmura* ($CaCO_3$), *magnezita* ($MgCO_3$), *dolomita* (un carbonat de dublu calciu şi magneziu, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$). În ţara noastră se găsesc depozite de calcar în munţii Bucegi, în munţii Bistriţa, în munţii Rarău şi în alte părţi. Dolomită se exploatează la nord de Hunedoara şi pe valea Prutului, lîngă Galaţi. Marmură se găseşte la Ruşchiţa (în Banat) şi la Moneasa (în munţii Apuseni).

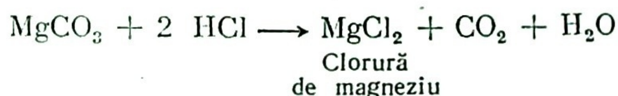
În cantităţi mari se găseşte în natură sulfat de calciu, ca *ghips* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Ionii Mg^{2+} şi Ca^{2+} sînt conţinuţi şi în apa de mare. Calciul se mai găseşte şi în oasele animalelor, ca fosfat $Ca_3(PO_4)_2$.

Stronţiul se găseşte în natură sub formă de carbonat, $SrCO_3$, iar *bariul* ca sulfat, $BaSO_4$.

Radiul este un element radioactiv, extrem de rar.

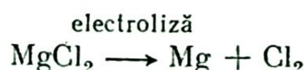
Obţinere. Metoda generală de obţinere a metalelor alcalino-pămîntoase constă în transformarea mineralelor în cloruri sau fluoruri, urmată de electroliza acestora din urmă.

Dintre metalele acestei grupe, numai magneziul este fabricat în cantităţi industriale. Pentru aceasta, carbonatul natural este tratat cu acid clorhidric pentru a se obţine clorura de magneziu:



$$MgCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de magneziu}}{MgCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Clorura de magneziu topită este apoi supusă electrolizei, folosindu-se electrozi de grafit:



$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{electroliză}} Mg + Cl_2$$

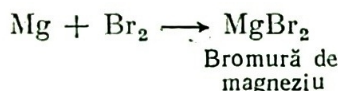
Proprietăţi fizice. Metalele din grupa a II-a sînt albe-argintii. Beriliul şi magneziul păstrează luciul lor metalic la aer, datorită unui strat protector de oxid, subţire, invizibil. Celelalte metale din această grupă îşi pierd repede luciul, întocmai ca metalele alcaline.

Punctele de topire ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai înalte decît cele ale metalelor alcaline (vezi tabelul de mai jos).

Număr atomic	Element	Simbol	Masă atomică rotunjită	P.t. °C	Densitate g/cm²
4	Beriliu	Be	9	1285°	1,86
12	Magneziu	Mg	24	650°	1,74
20	Calciu	Ca	40	845°	1,54
38	Stronțiu	Sr	88	757°	2,60
56	Bariu	Ba	137	710°	3,74
88	Radiu	Ra	226	cca 700°	cca 6

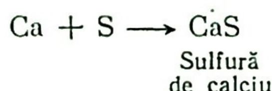
Duritatea cea mai mare o are beriliul, care poate zgîria sticla. Magneziul este mai puțin dur, iar restul metalelor din această grupă sînt relativ moi. Magneziul are bune proprietăți mecanice, fiind rezistent la rupere.

Proprietăți chimice. 1. Elementele din grupa a II-a au proprietăți metalice tipice. Ele reacționează energic cu elementele electronegative, de exemplu cu halogenii și cu sulful:



$$Mg + Br_2 \longrightarrow MgBr_2$$

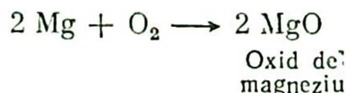
Bromură de magneziu



$$Ca + S \longrightarrow CaS$$

Sulfură de calciu

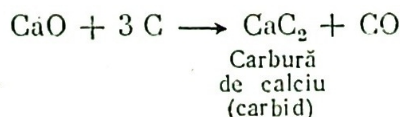
2. Reactivitatea față de oxigen, mică la beriliu, crește progresiv la metalele mai grele. Magneziul, în formă de panglică sau sîrmă, arde cînd este aprins în aer, dînd naștere unui fum alb de oxid de magneziu și dezvoltînd o lumină orbitoare:



$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO$$

Oxid de magneziu

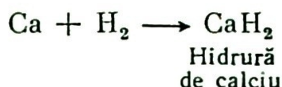
3. Metalele alcalino-pămîntoase se combină cu carbonul formînd *carburi*. *Carbura de calciu* nu se obține însă direct din elemente, ci din oxid de calciu și cărbune, în cuptorul electric, la temperatură ridicată (cca 2500°C):



$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Carbură de calciu (carbid)

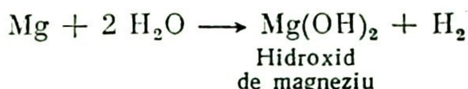
4. Metalele alcalino-pămîntoase reacţionează cu hidrogenul dînd *hidruri* ionice, întocmai ca metalele alcaline:



$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

Hidrură de calciu

5. Magneziul nu reacţionează cu apa rece, dar descompune apa caldă. Amalgamat la suprafaţă, el poate reacţiona şi cu apa rece:



$$Mg + 2\,H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Hidroxid de magneziu

De asemenea, magneziul poate reacţiona cu apa atunci cînd, aprins la aer, este introdus într-o atmosferă de vapori de apă:



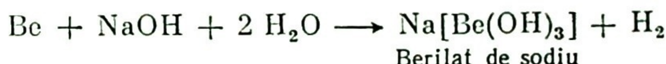
$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$$

EXPERIENŢĂ. Se introduce puţină apă pe fundul unui pahar Berzelius de 1 l şi se aduce la fierbere prin încălzire cu o flacără exterioară. Se lasă să fiarbă 1—2 minute şi apoi se introduce în atmosfera de vapori de apă din pahar un chibrit aprins, ţinut cu mîna. Chibritul se va stinge.

O panglică de magneziu, ţinută cu un cleşte de laborator, este aprinsă de la flacăra unui bec de gaz. Introdusă în atmosfera din pahar, ea continuă să ardă. Se formează un fum alb de oxid de magneziu.

Calciul, stronţiul şi bariul se aseamănă, în comportarea lor faţă de apă, cu metalele alcaline. Ele reacţionează chiar cu apa rece şi sînt atacate de umezeala atmosferică (şi de aer), şi de aceea sînt păstrate sub petrol.

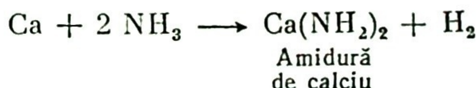
6. Beriliul se deosebeşte de celelalte elemente din grupa a II-a prin aceea că se dizolvă în soluţii concentrate de hidroxizi alcalini (este un element amfoter):



$$Be + NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow Na[Be(OH)_3] + H_2$$

Berilat de sodiu

7. Cu amoniacul, metalele alcalino-pămîntoase reacţionează la cald dînd *amiduri* ionice:

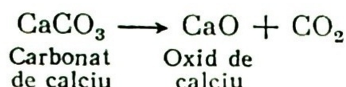


$$Ca + 2\,NH_3 \longrightarrow Ca(NH_2)_2 + H_2$$

Amidură de calciu

Întrebuinţări. Singurul metal din această grupă care se utilizează în cantităţi mari este magneziul. În metalurgia metalelor uşoare magneziul ocupă locul al doilea, fiind situat după aluminiu. Aliajele de magneziu, folosite în special în industria aeronautică, au proprietăţi foarte căutate. Ele sînt uşoare, au proprietăţi mecanice bune şi sînt rezistente la coroziunea agenţilor atmosferici.

Oxizi şi hidroxizi ai metalelor din grupa a II-a. *Oxizii* metalelor alcalino-pămîntoase se obţin prin calcinarea carbonaţilor lor la cca. 900°C:



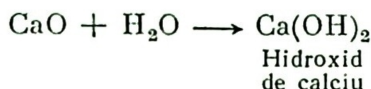
$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Carbonat de calciu — Oxid de calciu

Reacţia de mai sus stă la baza fabricării varului nestins (CaO) din piatră de var ($CaCO_3$). Piatra de var, amestecată cu cărbune, este calcinată în cuptoare speciale.

Oxizii metalelor alcalino-pămîntoase sînt pulberi albe, aglomerate uneori ca bulgări. Încălziţi pînă la temperaturi înalte, ei nu se topesc şi nici nu se descompun (MgO se topeşte la 2800°C, iar CaO la 2575°C). Pe această proprietate se bazează folosirea lor ca materiale refractare pentru căptuşirea unor cuptoare metalurgice.

Oxizii de calciu, stronţiu şi bariu reacţionează uşor cu apa, cu degajare mare de căldură, dînd hidroxizi cu proprietăţi puternic bazice:



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Hidroxid de calciu

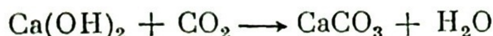
Reacţia de mai sus se produce la „stingerea varului".

Hidroxidul de calciu este puţin solubil în apă. Soluţia sa, „apa de var", are reacţie bazică puternică.

EXPERIENŢĂ. Peste un bulgăre mic de oxid de calciu (var nestins), aflat într-o eprubetă, se picură treptat puţină apă. Se produce o reacţie puternic exotermă; căldura degajată produce vaporizarea apei.

După ce reacţia s-a terminat, se mai adaugă cîţiva cm^3 de apă şi se agită. Hidroxidul de calciu nu se dizolvă în întregime. Se lasă să se depună. Cu o picătură din soluţia clară se umezeşte o bucată de hîrtie de turnesol; aceasta se va colora în albastru.

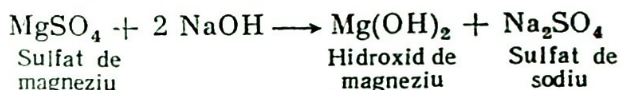
Varul stins, preparat cu o anumită cantitate de apă, se prezintă ca o pastă cu caracterul unui gel coloid. Acest „var gras" are proprietatea de a forma cu nisipul o masă consistentă şi aderentă numită *mortar* (tencuială). Aceasta se întăreşte la început prin pierderea excesului de apă, mai tîrziu prin combinare cu CO_2 din aer, o reacţie prin care se formează carbonat de calciu:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

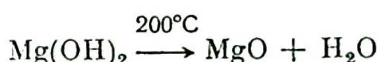
Aşa-numitul lapte de var, folosit pentru zugrăvirea zidurilor, este o suspensie de hidroxid de calciu în apă sau, mai exact, într-o soluţie saturată de $Ca(OH)_2$ în apă. Şi în acest caz are loc, în cursul uscării, o transformare a hidroxidului de calciu, prin reacţia cu CO_2 din aer, în carbonat de calciu, din care este format stratul alb, protector al peretelui.

Hidroxidul de magneziu, insolubil în apă, se precipită din soluţiile sărurilor de magneziu, prin adăugare de hidroxizi alcalini:

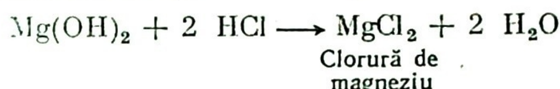

$$MgSO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4$$

EXPERIENŢĂ. Peste o soluţie de sulfat de magneziu se toarnă o soluţie de NaOH., Se formează un precipitat alb, gelatinos, de $Mg(OH)_2$. Dacă se adaugă puţin acid clorhidric precipitatul se dizolvă.

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase pierd apă la încălzire, transformîndu-se în oxizi:


$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{200°C} MgO + H_2O$$

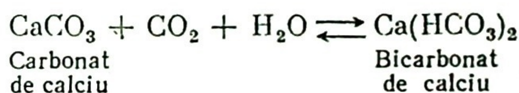
Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase se dizolvă în acizi, dînd săruri (reacţie de neutralizare):


$$Mg(OH)_2 + 2\ HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2\ H_2O$$

Fiind ieftin şi avînd proprietate bazică puternică, hidroxidul de calciu este folosit în industrie pentru neutralizarea acizilor.

Sulfatul de calciu. Sarea aceasta este o substanţă albă, greu solubilă în apă. După cum s-a mai spus, ea se găseşte în natură sub formă de ghips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Încălzit peste 100°C, ghipsul pierde o parte din apa sa de cristalizare, transformîndu-se într-un semihidrat, $2\ CaSO_4 \cdot H_2O$, cunoscut sub numele de *ipsos*. Pulberea de ipsos amestecată cu apă se întăreşte după scurtă vreme, formînd o masă compactă de cristale mici de ghips. Datorită acestei proprietăţi, ipsosul este folosit în construcţii, în sculptură şi în ortopedie.

Carbonatul şi bicarbonatul de calciu. *Carbonatul de calciu*, $CaCO_3$, este o substanţă albă, insolubilă în apă. Apa ce conţine bioxid de carbon îl dizolvă chimic, transformîndu-l în *carbonat acid de calciu (bicarbonat de calciu)*:


$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

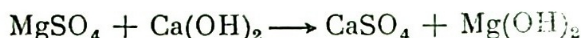
Reacţia aceasta este reversibilă. În contact cu aerul sau la încălzire, soluţia de bicarbonat de calciu depune carbonat de calciu insolubil, în urma deplasării echilibrului prin volatilizarea bioxidului de carbon.

Reacţia de mai sus are o mare importanţă în natură. Prin dizolvarea carbonatului de calciu în apă cu CO_2 au luat naştere peşterile din munţii calcaroşi. Pe de altă parte, cînd o apă subterană bogată în $Ca(HCO_3)_2$ se scurge pe pereţii unei peşteri, la aer, se depune lent $CaCO_3$, formînd stalactite şi stalagmite.

Apa dură. Apa izvoarelor şi rîurilor conţine cantităţi variabile de săruri, printre care cele mai importante sînt bicarbonatul, sulfatul şi clorura de calciu, şi clorura şi sulfatul de magneziu. O apă cu un conţinut ridicat de săruri de Ca^{2+} şi Mg^{2+} este numită *apă dură*.

Apa dură este nedorită, căci ea nu spală bine (nu face spumă cu săpunul) şi nu înmoaie alimentele la fierbere. În afară de aceasta, apa dură depune pe pereţii cazanelor de aburi o crustă de săruri care împiedică transmiterea normală a căldurii. Dacă această crustă se fisurează, apa din cazan ajunge în contact cu pereţii supraîncălziţi ai acestuia şi se evaporă foarte rapid, putînd provoca explozia instalaţiei.

Duritatea apei se îndepărtează prin tratare cu substanţe ca hidroxidul de calciu, carbonatul de sodiu şi fosfatul trisodic, care precipită ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+} :



$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2$$



$$3\ Ca^{2+} + 2\ Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ Na^+$$

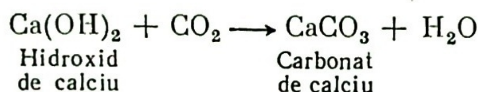
Un alt procedeu de tratare a apei dure foloseşte schimbătorii de ioni. Aceştia reţin ionii de calciu şi de magneziu, cedînd apei ioni de sodiu.

Identificarea metalelor din grupa a II-a. O flacără incoloră este colorată în mod caracteristic de către metalele alcalino-pămîntoase sau de combinaţii volatile ale lor (cloruri):

Ca	roşu-cărămiziu
Sr, Ra	roşu-carmin
Ba	galben-verde

EXPERIENŢĂ. Folosind modul de lucru indicat în experienţa de la pag. 250, se identifică în flacără ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Ba^{2+} din clorurile respective.

Ionii de Ca^{2+} pot fi recunoscuţi şi prin precipitare sub formă de carbonat:



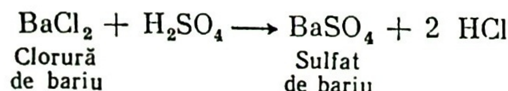
$$\underset{\text{Hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2} + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3} + H_2O$$



$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NaCl$$

EXPERIENŢĂ. Peste o soluţie diluată de $CaCl_2$ se toarnă o soluţie de Na_2CO_3. Se formează un precipitat alb.

Ionul de bariu este uşor recunoscut prin precipitare ca sulfat de bariu:



$$\underset{\text{Clorură de bariu}}{BaCl_2} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de bariu}}{BaSO_4} + 2\ HCl$$

EXPERIENŢĂ. O soluţie diluată de clorură de bariu este tratată cu acid sulfuric diluat. Se formează un precipitat alb de sulfat de bariu.

Proprietăţi fiziologice. Calciul este un element important pentru organismul animal. El intră în alcătuirea scheletului vertebratelor, ca fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$.

În plante, magneziul are un rol esenţial pentru asimilaţia bioxidului de carbon din aer, deoarece intră în compoziţia clorofilei.

Compuşii solubili ai bariului şi ai beriliului sînt toxici pentru organism.

EXERCIŢII

1. Care este valenţa metalelor alcalino-pămîntoase?

2. Scrieţi formulele următoarelor substanţe: *a.* oxid de stronţiu; *b.* hidroxid de bariu; *c.* clorură de magneziu; *d.* fosfat monoacid de calciu: *e.* fosfat biacid de calciu; *f.* hidrură de calciu; *g.* amidură de calciu.

3. De ce magneziul nu reacţionează la rece cu apa decît dacă este amalgamat?

4. De ce calciul, stronţiul şi bariul sînt păstrate sub petrol?

5. Prin ce proprietate chimică se deosebeşte beriliul de celelalte elemente din grupa a II-a?

6. Scrieţi două reacţii chimice care să ilustreze proprietăţile reducătoare ale magneziului.

7. Ce cantitate de var nestins se obţine dintr-o tonă de piatră de var cu un conţinut de 95% $CaCO_3$?

CAPITOLUL XXII

ALUMINIUL

Prezentare generală. Grupele I și II ale sistemului periodic sînt constituite numai din elemente cu caracter puternic electropozitiv (metale). În grupa a III-a, elementul cu număr atomic cel mai mic, *borul*, este un nemetal. Celelalte elemente ale grupei au proprietăți metalice tipice. În grupa a III-a se observă deci o creștere pronunțată a caracterului electropozitiv, de la elementul mai ușor, borul, spre elementele mai grele.

Dintre metalele grupei a III-a, *aluminiul* este cu mult cel mai important din punct de vedere practic. În capitolul de față ne vom ocupa de aceea numai de acest element.

Aluminiul ($Z = 13$) are în stratul său de valență trei electroni, și anume doi în substratul $3s$ și unul în substratul $3p$. El poate pierde acești electroni, dînd ioni pozitivi trivalenți, Al^{3+}.

Aluminiul formează atît combinații ionice cît și combinații covalente.

Stare naturală. Aluminiul se numără printre elementele cele mai răspîndite din natură, urmînd în rîndul al treilea după oxigen și siliciu. Cele mai mari cantități de aluminiu se găsesc în silicați ca *feldspatul*, *mica*, *argila* etc. Aluminiul apare și ca *bauxită*, $AlO(OH)$ (un oxi-hidroxid), *criolită*, Na_3AlF_6, precum și ca varietăți cristaline de oxid, Al_2O_3, cum sînt *corindonul*, *rubinul* și *safirul*. În stare necombinată, aluminiul nu se găsește în natură.

În țara noastră se exploatează bauxită în munții Pădurea Craiului (munții Apuseni).

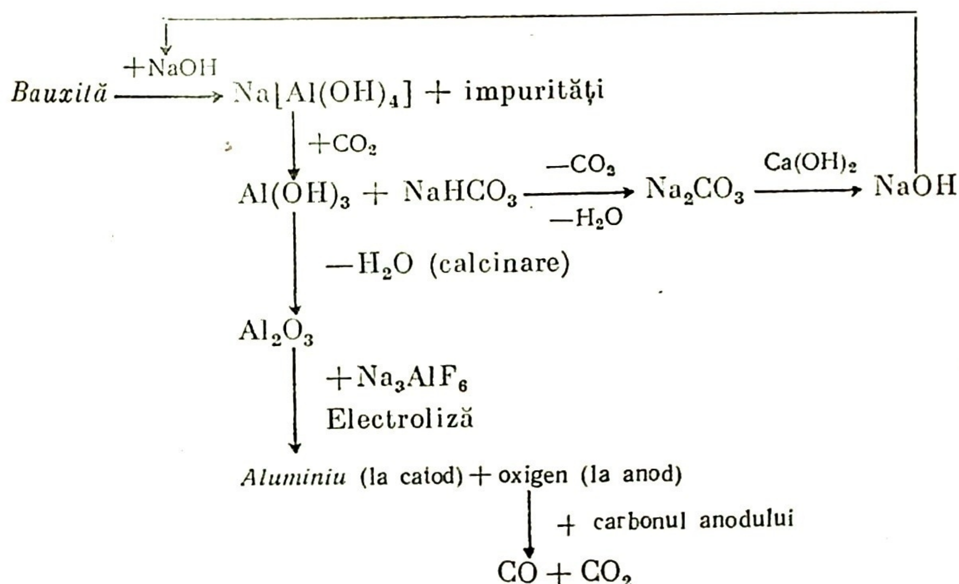
Obținere. Aluminiul se fabrică industrial, în cantități mari, prin electroliza oxidului lui, Al_2O_3. Oxidul de aluminiu se obține, la rîndul său, din bauxită. La noi în țară există o fabrică modernă de aluminiu la Slatina.

Bauxita conține unele impurități, cum sînt oxidul de fer (Fe_2O_3) și bioxidul de siliciu (SiO_2) care trebuie îndepărtate. În acest scop ea este dizolvată în soluție concentrată de hidroxid de sodiu. Soluția rezultată, de aluminat de sodiu, $Na[Al(OH)_4]$, este filtrată de impurități și tratată apoi cu bioxid de carbon (sau este diluată și însămînțată) pentru precipitarea

hidroxidului de aluminiu. Prin calcinare, hidroxidul de aluminiu elimină apă, dînd oxid de aluminiu.

Instalația folosită pentru electroliza oxidului de aluminiu, este reprezentată schematic în figura 75. Electrolitul este format din Al_2O_3 căruia i se adaugă criolită, Na_3AlF_6, pentru coborîrea punctului de topire (de la cca 2000° C la cca 1000°C). Electrolitul este menținut la temperatură ridicată, în stare topită, datorită căldurii degajate la străbaterea lui de către curentul electric. Electrozii sînt constituiți din cărbune. La catod (la fundul băii de electroliză) se adună aluminiul topit. La anod se formează oxigen care reacționează însă cu carbonul din care este constituit electrodul, dînd oxid și bioxid de carbon. Din cauza aceasta anodul se consumă în timpul electrolizei și, evident, trebuie înlocuit din timp în timp.

Procesul de fabricare a aluminiului din bauxită este reprezentat, în mod simplificat, în schema următoare:



Proprietăți fizice. Aluminiul este un metal alb-argintiu cu punct de topire 660°C și densitate 2,7 g/cm³. El conduce bine curentul electric și căldura.

Rezistența mecanică a aluminiului este mai mare decît cea a metalelor din grupele I și II, dar mai mică decît cea a metalelor uzuale (fer etc.). Aluminiul este ductil și maleabil; el poate fi tras în sîrme sau laminat în foi subțiri.

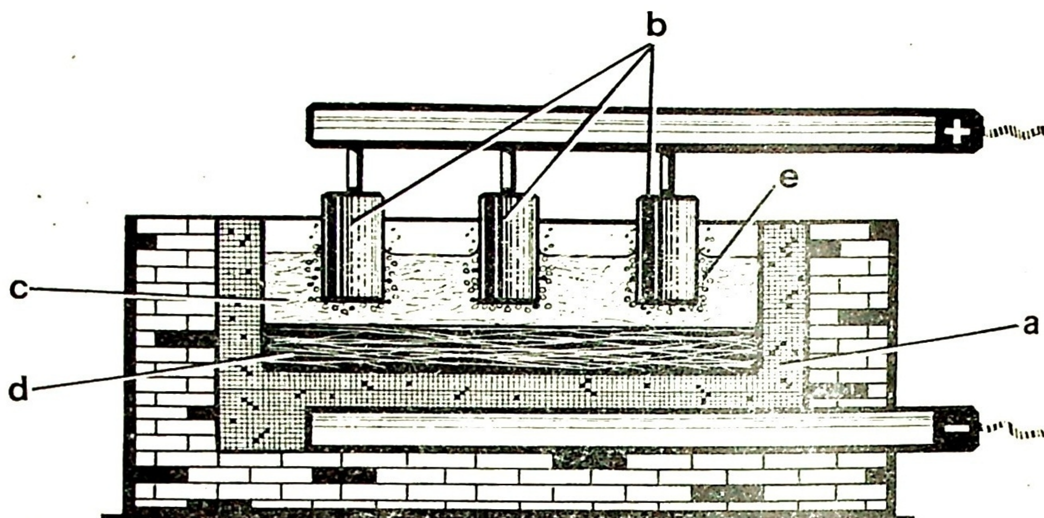
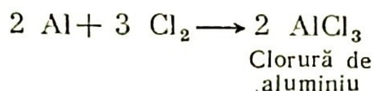


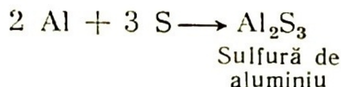
Fig. 75. Fabricarea aluminiului prin electroliza oxidului de aluminiu:
a. Masă de cărbune (catod); *b*. anozi de cărbune; *c*. topitură de Al_2O_3 și criolită; *d*. aluminiu topit; *e*. $CO + CO_2$

Proprietăți chimice. 1. Fiind un metal tipic, aluminiul se combină energic cu halogenii și cu sulful:



$$2\ Al + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ AlCl_3$$

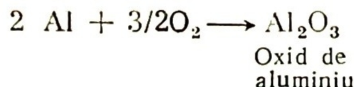
Clorură de aluminiu



$$2\ Al + 3\ S \longrightarrow Al_2S_3$$

Sulfură de aluminiu

2. O bucată de tablă sau de sîrmă de aluminiu, încălzită la flacără, nu arde în aer, deoarece conductibilitatea termică mare a metalului împiedică atingerea temperaturii de aprindere (situată mult peste punctul de topire). O foaie de aluminiu foarte subțire poate arde însă în flacără, cu lumină orbitoare. De asemenea arde pulberea fină de aluminiu, suflată într-o flacără:



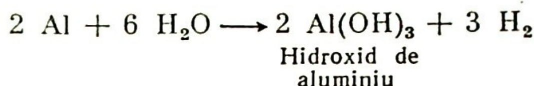
$$2\ Al + 3/2O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Oxid de aluminiu

EXPERIENȚĂ. Se suflă puțină pulbere de aluminiu în flacăra unui bec de gaz. În flacără apar scîntei, datorită arderii particulelor de metal.

La aer, aluminiul se conservă foarte bine. El se acoperă cu o pojghiță subțire de oxid, care aderă bine la suprafața metalului, protejîndu-l de oxidarea în profunzime.

3. Aluminiul nu este atacat de apă, nici chiar la temperatură mai ridicată. Rezistența aceasta scade însă mult dacă el conține urme de metale străine, de pildă dacă este acoperit cu puțin mercur (amalgamat) la suprafață. Acest „aluminiu activat" reacționează, chiar la temperatura camerei, cu vaporii de apă din atmosferă, transformîndu-se în hidroxid de aluminiu:

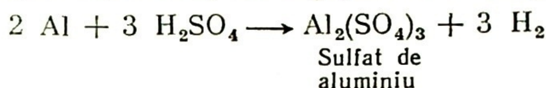


$$2\ Al + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2$$

Hidroxid de aluminiu

EXPERIENȚĂ. O bucată de sîrmă de aluminiu se ține cufundată într-o soluție de clorură mercurică ($HgCl_2$) acidulată cu puțin acid clorhidric, pînă ce capătă un luciu alb-argintiu, datorită depunerii de mercur. Se scoate sîrma din soluție, se spală cu apă, se șterge și se lasă pe o sticlă de ceas. În scurtă vreme pe suprafața ei apare o pulbere albă, afînată, de $Al(OH)_3$, ca urmare a reacției aluminiului cu vaporii de apă din aer.

4. Acizii dizolvă aluminiul, cu degajare de hidrogen, dînd săruri:

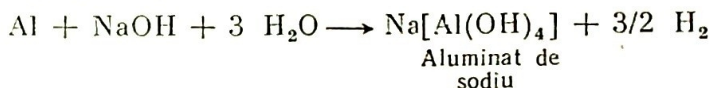


$$2\ Al + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\ H_2$$

Sulfat de aluminiu

Numai față de acidul azotic, atît diluat cît și concentrat, aluminiul este complet rezistent (pasiv). De aceea, pentru conservarea și transportarea acestui acid se folosesc vase sau vagoane-cisternă de aluminiu.

5. Aluminiul se dizolvă și în soluții de hidroxizi alcalini (vezi experiența de la pag. 237):



$$Al + NaOH + 3\ H_2O \longrightarrow Na[Al(OH)_4] + 3/2\ H_2$$

Aluminat de sodiu

6. Datorită marii sale afinități pentru oxigen, aluminiul este un foarte bun reducător pentru oxizii metalelor (procedeul aluminotermic):

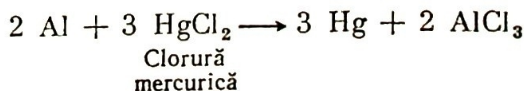


$$Fe_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$$

Reacția aceasta este puternic exotermă, astfel că metalul rezultă în stare topită.

EXPERIENȚĂ. Într-un creuzet de șamotă, găurit la fund, se introduce o tablă subțire de fer care să acopere gaura. Creuzetul se așază pe un inel, la cîțiva cm deasupra unui strat de nisip gros de cel puțin 10 cm. Se introduce în creuzet un amestec intim de 25 g Fe_2O_3 și 8,5 g granule mici (griș) de aluminiu (substanțele trebuie să fie uscate). Se face o adîncitură în amestec, cu fundul unei eprubete și în ea se introduce un amestec de clorat de potasiu și pulbere de aluminiu. Reacția se pornește înfigînd în amestecul de $KClO_3$ și Al o panglică de magneziu aprinsă. Căldura reacției topește tabla de fer de la fundul creuzetului; prin gaură se scurge fer topit.

7. Aluminiul poate dezlocui metalele mai puțin active din sărurile lor, ca de pildă în reacția folosită în experiența de mai înainte pentru amalgamare:

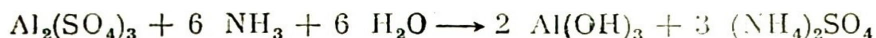


$$2\ Al + 3\ HgCl_2 \longrightarrow 3\ Hg + 2\ AlCl_3$$

Clorură mercurică

Compuşi ai aluminiului. *Oxidul de aluminiu*, Al_2O_3, este o pulbere albă, cu punct de topire ridicat (cca 2000°C). El este insolubil în apă şi în acizi. Oxidul de aluminiu se găseşte în natură sub forma unor cristale cu duritate foarte mare (corindon, rubin, safir).

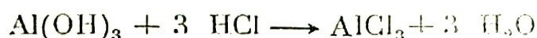
Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, se precipită din soluţiile sărurilor de aluminiu sub forma unui gel alb, prin adăugare de baze:



$$Al_2(SO_4)_3 + 6\ NH_3 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4$$

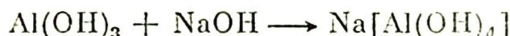
Hidroxidul de aluminiu este o bază foarte slabă. Apa în care se găseşte el suspendat nu are reacţie bazică la indicator (dacă nu există un exces de hidroxid alcalin).

Hidroxidul de aluminiu se combină cu acizii dînd săruri:



$$Al(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3\ H_2O$$

Hidroxidul de aluminiu este o substanţă *amfoteră*. El are şi proprietăţi de acid reacţionînd cu hidroxizii alcalini (nu însă şi cu bazele slabe, cum este amoniacul):



$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

EXPERIENŢĂ. Se toarnă o soluţie de amoniac peste o soluţie de sulfat de aluminiu. Precipită hidroxidul de aluminiu, alb, gelatinos. Se adaugă în continuare o soluţie de hidroxid de sodiu. Precipitatul se dizolvă.

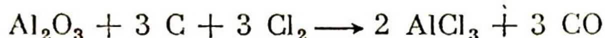
Hidrura de litiu-aluminiu, $Li[AlH_4]$, se prezintă sub forma unei pulberi alb-cenuşii. Compusul este instabil în prezenţa apei, care îl hidrolizează:



$$Li\ [AlH_4] + 4\ H_2O \longrightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4\ H_2$$

Hidrura de litiu-aluminiu este un reducător foarte energic.

Clorura de aluminiu, $AlCl_3$, se obţine în stare anhidră prin combinarea aluminiului cu clorul (sau cu acidul clorhidric uscat), sau prin încălzirea unui amestec de oxid de aluminiu şi cărbune, cu clor:



$$Al_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ CO$$

Clorura de aluminiu anhidră fumegă la aer, din cauza hidrolizei produse de umezeală. Aruncată în apă, ea sfîrîie, dizolvîndu-se cu degajare mare de căldură.

Prin dizolvarea aluminiului în acid clorhidric se obţine clorură de aluminiu hidratată, $[Al(H_2O)_6]^{3+}\ 3Cl^-$. La evaporarea soluţiei se obţine acest hidrat al clorurii de aluminiu, frumos cristalizat. Dacă se calcinează hidratul clorurii de aluminiu nu se poate obţine clorură de aluminiu anhidră. La încălzire are loc reacţia de hidroliză în care se formează: Al_2O_3, HCl şi H_2O.

Sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, este o substanţă albă cristalină, uşor solubilă în apă. Soluţia sa apoasă este acidă din cauza hidrolizei (ca de altfel toate soluţiile sărurilor de aluminiu).

Sulfatul dublu de aluminiu și potasiu (alaunul de aluminiu și potasiu), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, formează cristale albe, solubile în apă. În soluție, alaunul se comportă ca un amestec de sulfat de aluminiu și sulfat de potasiu.

În general, sînt numiți *alauni* sulfații dubli ai unui metal monovalent și unui metal trivalent. Ca metal trivalent pot apărea în alauni: Al, Cr, Fe, Mn, iar ca metal monovalent: Na, K, Rb, Cs, NH_4. Alaunii cristalizează cu 12 molecule de apă.

Întrebuințări. *Aluminiul* este un metal cu multiple utilizări în tehnică și în viața de toate zilele. Sub formă de sîrmă, aluminiul foarte pur este folosit drept conductor electric, înlocuind cuprul care este mai scump. Din aluminiu se fabrică vase pentru uz casnic și industrial, și foi subțiri pentru ambalaje. Pulberea de aluminiu este utilizată în procedeul aluminotermic de fabricare a unor metale.

Duraluminiul, un aliaj de aluminiu cu 3—5% Cu, 1% Mg și 0,5—0,8% Mn, este ușor, rezistent la coroziune și la solicitări mecanice, și de aceea este utilizat în industria constructoare de mașini (aeronautică etc.) și în construcții. *Siluminul*, un aliaj de aluminiu cu 12—14% Si, este folosit mai ales pentru piese turnate, în timp ce *magnaliul* (aluminiu cu 3—20% Mg) poate fi prelucrat bine la strung.

Oxidul de aluminiu și *clorura de aluminiu* se folosesc drept catalizatori în industria chimică de sinteză. *Hidrura de litiu-aluminiu* este un foarte bun reducător pentru multe substanțe organice. *Sulfatul de aluminiu* și *alaunul de potasiu și aluminiu* sînt utilizați la fabricarea hîrtiei.

EXERCIȚII

1. Scrieți ecuația reacției de dizolvare a bauxitei în soluție de NaOH.

2. Ce cantitate de aluminiu este necesară pentru reducerea, prin procedeul aluminotermic, a 1,6 tone Fe_2O_3?

3. Ce se întîmplă dacă se cufundă o sîrmă de aluminiu într-o soluție de sulfat de cupru? Scrieți ecuația reacției.

4. *a.* Care este formula alaunului de amoniu și aluminiu?
   b. Ce cantități de sulfat de aluminiu hidratat și sulfat de amoniu trebuie amestecate într-o soluție, pentru ca prin evaporarea acesteia să se obțină 453 g alaun de amoniu și aluminiu?

CAPITOLUL XXIII

METALE DIN GRUPA A IV-A

Prezentare generală. Grupa a IV-a a sistemului periodic al elementelor cuprinde următoarele metale:

germaniu	(Ge)
staniu	(Sn)
plumb	(Pb)

În grupa a IV-a, diferența dintre caracterul chimic al elementelor mai ușoare și cel al elementelor mai grele este foarte pronunțată. Carbonul și siliciul sînt elemente electronegative, iar staniul și plumbul sînt elemente electropozitive.

Metalele din grupa a IV-a au patru electroni în stratul lor de valență. Doi electroni se găsesc într-un substrat *s*, iar ceilalți doi într-un substrat *p*.

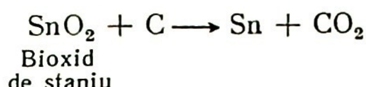
Germaniul, staniul și plumbul formează fiecare cîte două serii de combinații, în care aceste elemente sînt *bivalente* și respectiv *tetravalente*. Acest lucru își are explicația în modul în care este alcătuit stratul lor de valență. Electronii din substratul *p*, care au energie mai înaltă decît cei din substratul *s*, pot fi cedați mai ușor în cursul reacțiilor chimice. În acest mod iau naștere combinații în care germaniul, staniul și plumbul sînt bivalente. Atunci cînd în compușii chimici sînt implicați toți cei patru electroni de pe stratul exterior, metalele din grupa a IV-a se găsesc în starea de valență 4.

Germaniul. Germaniul este un element rar. El formează cristale albe cenușii, cu luciu metalic, dure și casante.

Germaniul este un semiconductor electric. Pe această proprietate se bazează utilizarea lui largă în electronică și electrotehnică. Cristalele de germaniu (și alte elemente semiconductoare) înlocuiesc cu succes tuburile electronice, avînd dimensiuni foarte reduse și consum mic de curent electric.

Comportarea chimică a germaniului este intermediară între aceea a siliciului și a staniului, vecinii săi din grupa a IV-a a sistemului periodic.

Staniul. Staniul *(cositorul)* se găseşte în natură în special sub formă de bioxid, SnO_2, în *casiterită*. Prin reducerea cu cărbune a acestui minereu, la temperatură ridicată, se obţine staniul metalic:



$$SnO_2 + C \longrightarrow Sn + CO_2$$

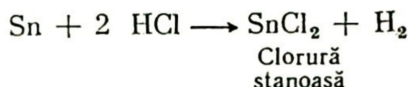
Bioxid de staniu

Prin topire, metalul se separă apoi de impurităţile pe care le mai conţine.

Staniul este un metal alb ca argintul, lucios, cu duritate mică şi rezistenţă mecanică slabă. El este foarte ductil şi maleabil. Staniul se topeşte la 232°C.

Combinaţiile staniului bivalent se numesc combinaţii *stanoase*, iar cele ale elementului tetravalent combinaţii *stanice*. În general, în cazul unui element cu valenţă variabilă, terminaţia „*-os*" indică valenţa inferioară, iar terminaţia „*-ic*" valenţa superioară.

La temperatura obişnuită, staniul este stabil faţă de aer şi apă. El este stabil şi faţă de acizii slabi, cum sînt acizii organici, dar nu faţă de cei tari, care îl dizolvă:



$$Sn + 2\ HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

Clorură stanoasă

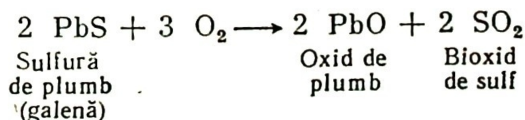
Staniul se dizolvă de asemenea în hidroxizi alcalini, la fierbere, cu degajare de hidrogen.

Cele mai mari cantităţi de staniu sînt folosite pentru acoperirea ferului, cu un strat subţire, în scopul protejării lui împotriva coroziunii. Multe aliaje ale staniului sînt importante, ca aliajele cu cuprul — numite bronzuri, aliajul cu 60% plumb folosit pentru lipit metale etc.

Bioxidul de staniu, SnO_2, o pulbere albă, este folosit pe scară mare pentru fabricarea emailurilor şi a sticlei lăptoase. El are proprietatea de a se dispersa fin, coloid, în topiturile sticlelor, făcîndu-le albe, translucide, şi mărindu-le rezistenţa la variaţiile de temperatură şi la agenţii chimici.

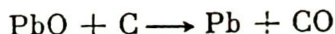
O combinaţie a staniului tetravalent este *clorura stanică*. Aceasta se obţine prin acţiunea directă a clorului asupra staniului topit. Clorura stanică este un lichid incolor ce fierbe la 114°C. La aer fumegă fiindcă se combină cu umezeala din aer (hidrolizează).

Plumbul. Principalul minereu de plumb este *galena*, PbS. Pentru obţinerea plumbului metalic, galena este oxidată prin prăjire în cuptoare, iar oxidul de plumb rezultat este redus cu cărbune, în furnale:



$$2\ PbS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$$

Sulfură de plumb (galenă) — Oxid de plumb — Bioxid de sulf



$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$

În tăietură proaspătă, plumbul este lucios, cenușiu-albăstrui. La aer, luciul dispare repede din cauza oxidării. Plumbul este foarte moale, putînd fi zgîriat cu unghia și tăiat cu cuțitul. El se poate prelucra prin presare, la temperatura obișnuită.

Plumbul este un metal greu, cu densitatea 11,3 g/cm^3. El se topește relativ jos, la 327°C.

La aer, plumbul se acoperă cu o peliculă de oxid care oprește oxidarea în profunzime. Apa curată nu atacă plumbul.

Dacă se cufundă în acid clorhidric sau în acid sulfuric o bucată de plumb, se formează la suprafața acesteia un strat de sare insolubilă (clorură sau sulfat de plumb), astfel că metalul nu se dizolvă. Acidul azotic dizolvă însă plumbul, căci azotatul de plumb, $Pb(NO_3)_2$, este solubil.

Plumbul formează trei oxizi: PbO, PbO_2 și Pb_3O_4. Primul derivă de la plumbul bivalent, al doilea de la plumbul tetravalent, iar al treilea conține plumb în ambele stări de valență. *Oxidul de plumb (litarga)*, PbO, sub formă de foițe sau de pulbere de culoare galbenă, se folosește la fabricarea de sticle și emailuri. *Bioxidul de plumb*, PbO_2, o pulbere cristalină de culoare cafenie, este un oxidant puternic. După cum s-a arătat mai înainte (pag. 240) el intră în alcătuirea polului pozitiv al acumulatorului de plumb. *Miniul*, Pb_3O_4, este o pulbere de culoare roșie aprinsă, folosită ca pigment în vopsele (în special pentru protejarea fierului împotriva ruginii).

Plumbul metalic are numeroase utilizări. Tabla de plumb, rezistentă la agenții chimici, în special la acidul sulfuric diluat, servește la căptușirea unor aparate folosite în industria chimică. Plumbul are proprietatea de a absorbi radiațiile radioactive și de aceea este utilizat pentru protejarea împotriva acestora. Din aliajul de plumb cu stibiu se toarnă literele de tipar. Cunoaștem de asemenea utilizarea plumbului la construirea de acumulatoare electrice.

Dintre *sărurile de plumb* sînt ușor solubile numai *azotatul de plumb*, $Pb(NO_3)_2$, și *acetatul de plumb*, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\ H_2O$. Primul se obține prin dizolvarea plumbului în acid azotic, al doilea prin dizolvarea oxidului de plumb în acid acetic.

Sulfura de plumb, PbS, se obține sub forma unui precipitat negru, la introducerea unui curent de H_2S în soluții conținînd ioni de plumb (de ex. în soluții de azotat sau acetat de plumb) acidulate cu acid clorhidric. Se găsește, după cum s-a mai spus, în natură, sub numele de *galenă*. Aceasta cristalizează în cuburi sau octaedri cenușii, opaci, plumburii, avînd striații caracteristice pe fețe.

Plumbul și combinațiile sale sînt toxice pentru animalele superioare. Introduse în organism, produc intoxicații foarte grave (saturnism). După cum este cunoscut, se utilizează curent și fără pericol conducte de plumb

pentru apa folosită în scopuri casnice. Faptul acesta se explică prin formarea unui strat subțire de carbonat de plumb insolubil, datorit unei reacții a bioxidului de carbon conținut în apă, cu plumbul.

EXERCIȚII

1. Cum se explică valența variabilă a elementelor din grupa a IV-a?

2. Cum se deosebește staniul de plumb în ceea ce privește comportarea față de acid clorhidric?

3. Ce cantitate de acid sulfuric de 96% se poate obține teoretic, folosind bazele de la prăjirea unei tone de galenă? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

CAPITOLUL XXIV

METALE TRANZIȚIONALE

Locul în sistemul periodic. Să ne aruncăm o privire asupra sistemului periodic al elementelor, tipărit pe fila atașată la sfîrșitul cărții, pentru a vedea care regiuni ale tabelului ne sînt cunoscute pînă în prezent și care necunoscute. În capitolele precedente am studiat hidrogenul, gazele inerte și elementele electronegative din grupele principale VII, VI, V, IV (carbonul și siliciul) și un element din grupa III (borul).

Am completat apoi studiul grupelor principale, tipărite în tabel pe fond roșu, ocupîndu-ne de elementele cu caracter metalic, și anume de grupele I—IV. Ne mai rămîne deci să facem cunoștință cu elementele de la mijlocul tabelului, tipărite pe fond albastru, numite *elemente tranziționale*. Între elementele tranziționale se includ de asemenea și cele două familii de elemente tipărite separat, pe fond galben, *lantanidele* și *actinidele*.

Se credea mai demult că proprietățile elementelor de la mijlocul sistemului periodic (adică din grupele secundare) fac trecerea (tranziția) între proprietățile elementelor metalice, din stînga tabelului, și cele ale elementelor nemetalice din dreapta lui. Pentru acest motiv ele au căpătat numele de „elemente tranziționale". Mai tîrziu, cînd chimia acestor elemente a devenit mai bine cunoscută, s-a dovedit că ele nu au nicidecum proprietățile de tranziție care le fuseseră atribuite. S-a văzut de pildă că ele sînt, fără excepție, metale, și că proprietățile lor electropozitive nu variază în mod continuu, de la stînga la dreapta tabelului. Numele de „element tranzițional" sau „metal tranzițional" s-a menținut totuși, deși el nu mai are semnificația originală.

Învelișurile de electroni. Pentru a putea explica proprietățile specifice ale metalelor tranziționale este necesar să cunoaștem alcătuirea învelișurilor lor de electroni. Vom folosi, ca de obicei, diagrama nivelurilor de energie ale orbitalilor atomici (fig. 15).

Să ne reamintim regulile de ocupare cu electroni a orbitalilor. Prima regulă spune că într-un orbital se pot găsi maximum doi electroni. A doua regulă arată că orbitalii se ocupă succesiv, în ordinea creșterii energiei lor (adică, pe diagrama din fig. 15, de jos în sus).

Orbitalii de același tip și care sînt situați la același nivel energetic formează un substrat. Cei trei orbitali $2p$, de exemplu, formează substra-

tul $2p$, în care se pot afla maximum şase electroni (cîte doi pe fiecare din cei trei orbitali).

Pe diagramă, substraturile cu energie apropiată au fost cuprinse între linii punctate. De pildă, au energie apropiată $2s$ şi $2p$, $3s$ şi $3p$, $4s$, $3d$ şi $4p$ etc. Elementele la care sînt în curs de ocupare substraturile cu energie apropiată formează perioade ale sistemului periodic:

$1s$	H, He (perioada 1)
$2s$ şi $2p$	Li...Ne (perioada a 2-a)
$3s$ şi $3p$	Na...Ar (perioada a 3-a)

În continuare, prin ocuparea cu electroni a substratului $4s$ se formează elementele K(Z = 19) şi Ca (Z = 20); începe astfel perioada a 4-a. Substratul următor este substratul $3d$. El este constituit din cinci orbitali şi poate deci primi maximum 10 electroni. Prin ocuparea succesivă cu electroni a substratului $3d$ iau naştere primele zece elemente tranziţionale, începînd cu Sc (Z = 21) şi sfîrşind cu Zn (Z = 30). Perioada a 4-a se completează cu încă şase elemente, prin ocuparea substratului $4p$ (vezi Sistemul periodic de la sfîrşitul cărţii). Învelişurile electronice ale elementelor din perioada a 4-a, perioadă ce cuprinde prima serie de elemente tranziţionale, sînt prezentate în tabelul de mai jos:

Z	Element	Electroni în $1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$
19	K	Aceste substraturi sînt complet ocupate:					1		
20	Ca						2		
21	Sc						2	1	
22	Ti						2	2	
23	V						2	3	
24	Cr						1	5	
25	Mn						2	5	
26	Fe						2	6	
27	Co						2	7	
28	Ni						2	8	
29	Cu						1	10	
30	Zn	2	2	6	2	6	2	10	
31	Ga	(total 18 electroni)					2	10	1
32	Ge						2	10	2
33	As						2	10	3
34	Se						2	10	4
35	Br						2	10	5
36	Kr						2	10	6

Dacă examinăm cu atenţie tabelul observăm că ocuparea cu electroni a substratului $3d$ este întreruptă în două locuri, la elementele crom (Z = 24) şi cupru (Z = 29). Aceste neregularităţi se datoresc stabilităţii deosebite a

substratului *d complet ocupat* sau *ocupat pe jumătate*. Vanadiul ($Z = 23$), elementul care precede cromul, are în substratul $4s$ doi electroni, iar în $3d$ trei electroni. La crom, în loc să se adauge încă un electron în $3d$, se adaugă doi, prin descompletarea substratului $4s$. Substratul d, ocupat astfel pe jumătate (cu cinci electroni), se găseşte într-o stare de stabilitate deosebită. În mod similar, cuprul are un singur electron în $4s$, însă 10 electroni în $3d$, care este astfel complet ocupat şi deci stabil. Neregularităţi similare apar şi la seriile următoare de elemente tranziţionale.

În mod asemănător cu perioada a 4-a, perioada a 5-a conţine şi ea o serie de 10 elemente tranziţionale, începînd cu ytriul ($Z = 39$) şi sfîrşind cu cadmiul ($Z = 48$).

La elementele din perioada a 6-a se ocupă cu electroni patru substraturi: $6s$, $4f$, $5d$ şi $6p$. Prin ocuparea substratului d se formează iarăşi o serie de 10 elemente tranziţionale. Ocuparea cu electroni a substratului $4f$, format din 7 orbitali, dă naştere unei familii de 14 elemente, numite *lantanide*. Aceste elemente se deosebesc între ele prin numărul de electroni din stratul interior 4, dar au straturile 5 şi 6 identice. Aceasta explică faptul că lantanidele au proprietăţi chimice foarte asemănătoare.

Perioada a 7-a conţine şi ea o familie de 14 elemente, numite *actinide*, la care este în curs de completare substratul $5f$.

Caracterul chimic general. 1. *Caracterul electropozitiv*. Elementele tranziţionale nu pot primi electroni pentru a forma ioni negativi. Elementele Zn, Cd şi Hg ar trebui să accepte şase electroni pentru a-şi completa învelişul exterior, iar celelalte elemente tranziţionale încă şi mai mulţi. Astfel de ioni negativi, cu o sarcină atît de mare, nu pot exista.

Elementele tranziţionale pot însă să piardă electroni, formînd ioni pozitivi. Ele sînt deci *metale*. În stare elementară, toate elementele tranziţionale prezintă proprietăţile stării metalice: luciu metalic, conductibilitate electrică şi termică etc.

2. *Valenţa*. O trăsătură caracteristică a metalelor tranziţionale o constituie faptul că ele pot forma compuşi în care se găsesc în diferite stări de valenţă. Altfel spus, metalele tranziţionale au *valenţă variabilă*.

Ferul ($Z = 26$), de pildă, pierde uneori, în cursul reacţiilor chimice, doi electroni din învelişul exterior, funcţionînd deci cu valenţa 2. Alteori însă el pierde trei electroni, doi din $4s$ şi unul din $3d$ (vezi tabelul de la pag. 273), rămînînd cu substratul $3d$ ocupat pe jumătate.

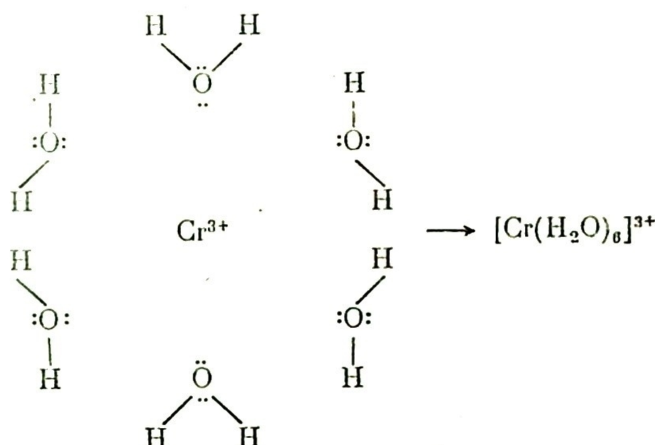
3. *Natura legăturilor*. Metalele tranziţionale pot forma atît *legături ionice*, cît şi *legături covalente*. În general, legături covalente formează elementele aflate într-o stare de valenţă mai mare decît 3.

Combinaţii complexe. În învelişul lor de valenţă, metalele tranziţionale au un substrat p neocupat (vacant) şi un substrat d care la cele mai multe dintre ele este doar parţial ocupat. Orbitalii liberi din aceste substraturi pot primi electroni din partea unor atomi ce posedă electroni neparticipanţi. Între atomul metalului tranziţional, acceptor de electroni, şi atomii

donori, se stabilesc *legături coordinative*. (Amintim aici că denumirea de „legătură coordinativă" reflectă doar modul în care se formează legătura dintre atomi: se pun în comun electroni care provin numai de la unul dintre cei doi atomi. Legătura coordinativă este în fond o legătură covalentă.)

Combinaţiile care conţin un atom central, acceptor de electroni, înconjurat de atomi donori legaţi coordinativ, poartă denumirea de *combinaţii complexe*.

Dacă de exemplu se dizolvă în apă o sare de crom trivalent, ce conţine ioni Cr^{3+}, aceştia se înconjură cu cîte şase molecule de apă, ce se leagă de atomul central prin electronii neparticipanţi ai atomilor de oxigen:



Ionul complex format păstrează sarcina 3+ a ionului de crom, căci moleculele de apă sînt neutre.

Numărul atomilor donori legaţi coordinativ de atomul central, acceptor de electroni, se numeşte *număr de coordinaţie*. În ionul complex formulat mai sus, cromul are numărul de coordinaţie 6.

Nu numai metalele tranziţionale formează combinaţii complexe, ci şi alte elemente care au orbitali vacanţi în exterior: magneziul, calciul, aluminiul, staniul etc. Ca atomi donori de electroni pot funcţiona azotul (de exemplu în amoniac, $\dot{N}H_3$), oxigenul (în apă, H—$\ddot{\underset{..}{O}}$—H, sau în ionul hidroxil, H—$\ddot{\underset{..}{O}}$:$^-$), halogenii (ionii negativi cum este :$\ddot{\underset{..}{Cl}}$:$^-$) etc.

În natură se întîlnesc multe combinaţii complexe. Unele dintre ele joacă un rol important în fiziologia animală şi vegetală. *Hemul*, substanţa roşie din sînge, este un complex de fer, cu structură foarte complicată. Prin intermediul hemului se realizează în organism transportul oxigenului necesar metabolismului celulelor. O altă combinaţie complexă naturală este *clorofila*, substanţa verde din plante cu ajutorul căreia se efectuează asimilaţia

bioxidului de carbon. În clorofilă, atomul central de metal este magneziul.
În capitolele ce urmează vom prezenta aspecte ale chimiei şi aplicaţiilor unor metale tranziţionale mai importante.

EXERCIŢII

1. Prin ce se deosebesc învelişurile de electroni ale elementelor tranziţionale de învelişurile celorlalte elemente?

2. Explicaţi de ce în perioadele a 4-a şi a 5-a se află cîte 10 elemente tranziţionale, iar în perioada a 6-a 24 de elemente tranziţionale.

3. Arătaţi care sînt proprietăţile generale ale elementelor tranziţionale.

4. Ce sînt combinaţiile complexe şi cum se explică formarea lor?

CAPITOLUL XXV

FERUL

Prezentare generală. Ferul (Z = 26) are în învelişul său de valenţă doi electroni în substratul *4s* şi şase în substratul *3d* (vezi tabelul de la pag. 273). El poate pierde doi electroni (din *4s*), dînd ionul Fe^{2+}, sau trei electroni (doi din *4s* şi unul din *3d*), trecînd în ionul Fe^{3+}. Ferul poate avea deci valenţa 2 şi valenţa 3. Compuşii ce conţin ionul Fe^{2+} se numesc compuşi *feroşi*, iar cei ce conţin ionul Fe^{3+} compuşi *ferici*.

Stare naturală. Ferul este un element foarte răspîndit în scoarţa pămîntului, ocupînd locul al patrulea. (Primele trei elemente mai abundente sînt oxigenul, siliciul şi aluminiul.) Dacă se ţine seama de ipoteza că miezul pămîntului este format în cea mai mare parte din fer, atunci ferul poate fi considerat pe locul al doilea ca răspîndire.

În stare elementară ferul se găseşte foarte rar în natură, printre rocile scoarţei. Unii din meteoriţii care ajung din spaţiul interplanetar pe planeta noastră sînt formaţi dintr-un aliaj de fer cu puţin nichel.* Primele obiecte conţinînd fer, folosite de popoarele primitive, erau făcute din acest metal meteoric.

Minereurile de fer cele mai importante sînt următoarele: *magnetita*. Fe_3O_4 (oxid fero-feric), *hematita*, Fe_2O_3 (oxid feric), *limonita*, un oxid feric hidratat avînd formula aproximativă $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, *siderita* (numită şi *sideroză*), $FeCO_3$ (carbonat feros) şi *pirita*, FeS_2 (bisulfură de fer)

Cantităţi mari de fer se găsesc în silicaţi naturali, însă folosirea acestora pentru obţinerea ferului elementar nu este economică.

În ţara noastră se găsesc zăcăminte de minereuri de fer în munţii Poiana Ruscăi — la Teliuc (siderită) şi Ghelar (siderită şi limonită), în munţii Banatului — la Ocna de Fier (magnetită), în munţii Harghita — la Lueta (siderită). În Dobrogea se exploatează pirită.

Varietăţi tehnice de fer. Deşi este posibil să se obţină fer cu puritate mare, atît în laborator cît şi la scară industrială, totuşi acest element este

---

* O altă categorie de meteoriţi sînt compuşi din silicaţi. Toţi meteoriţii se încălzesc mult prin frecare cu gazele din atmosferă, devenind astfel vizibili noaptea. Cei mici se pulverizează sau (cei feroşi) ard, dînd oxizi ai ferului.

rareori folosit ca atare în practică. Importanță mare au mai ales aliajele fierului cu diverse alte elemente și în primul rînd cu carbonul.

Se cuvine aici să facem distincția între termenul *fer*, care desemnează elementul atît pur cît și în formă de combinații, și termenul *fier* care este o denumire generică a diverselor varietăți tehnice (aliaje etc.) ale acestui element, folosite în practică.

Fierul cu un conținut de 2—5% carbon și proporții mai mici din alte elemente (siliciu, mangan etc.) este numit *fontă*. Fonta este casantă, adică se sparge la șoc mecanic puternic. Ea poate fi prelucrată prin turnare și prin taiere (strunjire), dar nu prin forjare sau presare.

Oțelul conține mai puțin carbon decît fonta, și anume 1,5—0,1%C. El are proprietăți elastice. Supus unor forțe mecanice deformante, oțelul poate reveni la forma inițială, cînd se înlătură forța ce produce deformarea. Dacă de pildă îndoim cu mîna o lamă de ras (care este făcută din oțel) și apoi o lăsăm liberă, ea se îndreaptă numaidecît. Din același motiv resortul unui ceas redă, încetul cu încetul, energia înmagazinată la întoarcerea ceasului. Dacă forța aplicată este prea mare, lama nu rămîne îndoită, ci se rupe.

Oțelul încălzit la roșu-alb pierde elasticitatea, devenind maleabil. El poate fi astfel prelucrat prin batere cu ciocanul (forjare). La răcire, elasticitatea revine. Dacă răcirea se face brusc, prin cufundare în apă sau ulei, oțelul devine foarte dur; operația aceasta se numește călire. Prin călire se modifică structura microcristalină a metalului.

Oțelurile cu mai puțin de 0,5% carbon au elasticitate redusă. Ele sînt maleabile și ductile, putînd fi forjate.

Fierul cu un conținut de carbon mai mic de 0,1—0,05% este numit *fier moale*. Fierul moale este maleabil la rece.

Oțelurile speciale sînt produse obținute printr-o elaborare mai îngrijită, supuse unor tratamente anumite sau avînd o compoziție modificată prin diferite adaosuri.

Oțelurile aliate sînt oțeluri speciale, cu proprietăți superioare, ce conțin, în afară de carbon, cantități mai mari de crom, nichel, mangan, vanadiu, molibden, wolfram sau cobalt. *Oțelurile inoxidabile*, de exemplu, rezistente la coroziunea prin agenți chimici, conțin crom și nichel în proporții mari.

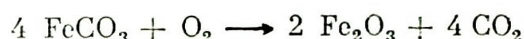
EXPERIENȚĂ. Se dizolvă în acid clorhidric, în trei eprubete diferite, un cui mic de fier, șpan de oțel și șpan de fontă. În eprubeta în care s-a dizolvat cuiul de fier soluția este limpede. Soluția din eprubeta în care se găsea șpan de oțel este puțin tulbure; se observă în ea particule mici de cărbune, aflate în suspensie. Fonta dă prin dizolvare o soluție cenușie-neagră, cu aspect murdar, din cauza cantității relativ mari de cărbune.

Metalurgia fierului (siderurgia). Fabricarea diferitelor varietăți de fier, cerute de industria constructoare de mașini și de alte industrii, comportă mai multe etape sau faze intermediare. În cele ce urmează acestea vor fi descrise pe rînd.

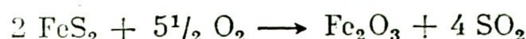
1. *Fabricarea fontei.* Fierul se obține prin reducerea cu cărbune (cocs) a oxizilor lui. Cele mai bune minereuri sînt deci magnetita, hematita și

limonita. În timpul procesului de reducere, metalul rezultat dizolvă mult carbon, astfel că ceea ce rezultă la sfîrşit este *fonta*.

Pentru a putea fi folosite, minereurile de siderită ($FeCO_3$) şi pirită (FeS_2) trebuie transformate în prealabil în oxid. Această transformare se realizează prin prăjirea cu aer (arderea) minereurilor:



$$4\ FeCO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4\ CO_2$$



$$2\ FeS_2 + 5^1/_2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\ SO_2$$

Valoarea minereurilor este determinată fireşte de conţinutul în fer, însă şi de prezenţa altor elemente (mangan, fosfor, sulf), precum şi de natura materialelor străine, numite steril. Minereurile de fer care conţin *mangan* sînt valoroase, căci acest element îmbunătăţeşte calitatea fontei. *Fosforul*, un element nedorit este conţinut în unele minereuri şi trebuie îndepărtat ulterior. O proporţie mare de *sulf* (ca pirită) face ca minereul să nu poată fi folosit ca atare. Sulful se îndepărtează prin calcinare în prezenţa aerului (prăjire). Reacţia chimică este cea formulată mai sus.

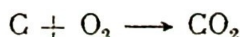
Pentru îndepărtarea sterilului şi a unor elemente nedorite, se folosesc în cursul procesului de reducere unele adaosuri denumite *fondanţi*. Atunci cînd sterilul este acid (bioxid de siliciu), minereul se amestecă cu un fondant bazic (piatră de var). În cazul sterilului bazic (calcar, dolomită) se foloseşte un fondant cum este nisipul (SiO_2). Produşii rezultaţi în reacţiile dintre steril şi fondant, împreună cu cenuşa lăsată de cocs, formează *zgura*. Zgura se topeşte la temperatură mai joasă decît sterilul din care provine şi astfel este mai uşor de îndepărtat.

Fonta este obţinută în cuptoare foarte mari, de forme speciale, numite *furnale* (sau *furnale înalte*). Un asemenea furnal este înfăţişat schematic în figura 76. Înălţimea unui furnal variază între 20 şi 35 m, capacitatea lui fiind de 500 pînă la 2000 m³.

În partea superioară a furnalului se găseşte gura de încărcare, prin care se introduc straturi succesive de minereu, cocs şi fondant. La fundul cuptorului, numit creuzet, se strînge fonta topită, iar deasupra ei zgura; acestea sînt evacuate din timp în timp. La partea inferioară a furnalului se află mai multe orificii (guri) prin care se suflă aer cald (cca 800°C) necesar combustiei. (În procedeele moderne, aerul este îmbogăţit cu oxigen, realizîndu-se o productivitate sporită a furnalului.) Gazele de furnal ies prin partea superioară. Aşadar, furnalul este străbătut de jos în sus de gaze, iar de sus în jos de materialul solid, care spre partea inferioară a cuptorului se topeşte. Furnalul este ţinut în funcţiune, fără oprire, timp de cîţiva ani.

Procesele fizico-chimice care au loc în furnal sînt complexe. Cele mai importante sînt prezentate în figura 76. Să începem prin a urmări evoluţia curentului ascendent de gaze.

Aerul cald introdus pe la partea inferioară a furnalului întîlneşte cocs incandescent, pe care îl arde pînă la bioxid de carbon:



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Minereu, cocs, fondant

200°

Gaze de furnal

ZONA DE PREÎNCĂLZIRE

400°

ZONA DE REDUCERE

$3Fe_2O_3 + CO \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + CO_2$
$Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$
$FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$
$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$

900°

ZONA DE CARBURARE

$3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$
$3Fe + C \rightarrow Fe_3C$

1200°-1400°

ZONA DE TOPIRE

$FeO + C \rightarrow Fe + CO$
$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$
$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$
$C + O_2 \rightarrow CO_2$

1600°-1800°

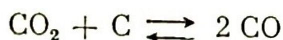
Aer cald

Zgură

Fontă

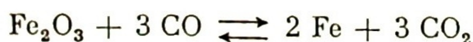
Fig. 76. Reprezentarea schematică a furnalului și a proceselor ce au loc în el.

Căldura ce se dezvoltă în această reacție este foarte mare, astfel că temperatura ajunge în această zonă pînă aproape de 1 800°C. În zona imediat superioară bioxidul de carbon este redus de cocsul incandescent, la oxid de carbon:



$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$$

Gazele fierbinți formate încălzesc progresiv, de jos în sus, încărcătura cuptorului. Oxidul de carbon reduce minereul:



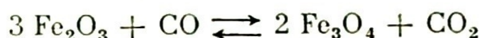
$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftharpoons 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Aceasta este reacția principală în care se formează metalul.

Bioxidul de carbon rezultat este redus din nou de către cărbune, toate aceste reacții repetîndu-se alternativ, pe măsură ce gazele străbat straturile de minereu și de cocs.

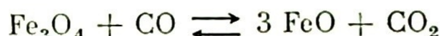
Reacția de reducere formulată mai sus este reversibilă. Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta este nevoie să se asigure un exces de oxid de carbon. Din acest motiv gazele ce ies din furnal mai conțin încă mult oxid de carbon, cca 30%, alături de cca 60% azot (provenit din aerul inițial) și cantități mai mici de CO_2, CH_4, H_2, SO_2.

Să vedem acum ce se întîmplă cu materialul solid. În funcție de transformările suferite de acesta, se pot distinge în furnal mai multe zone (arătate în fig. 76). În *zona de preîncălzire*, straturile de minereu, cocs și fondant sînt încălzite de către gazele calde, pînă la temperatura de cca 400°C. Coborînd mai jos în cuptor, în *zona de reducere*, temperatura crește pînă la 900°C. În această regiune a furnalului oxidul de carbon reduce minereul, după ecuația globală formulată mai sus. În realitate, procesul de reducere are loc în trepte, trecînd prin oxizi din ce în ce mai săraci în oxigen (și mai bogați în fer):



$$3\,Fe_2O_3 + CO \rightleftarrows 2\,Fe_3O_4 + CO_2$$

Oxid feric — Oxid fero-feric



$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO_2$$

Oxid feros



$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

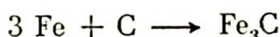
Ultimul oxid format în acest șir de reacții, oxidul feros (FeO), nu este redus în întregime în această zonă. O parte din el ajunge în zonele inferioare ale furnalului.

Sub zona de reducere se află *zona de carburare*, unde temperatura se ridică pînă la 1 200—1 400°C. Aici, particulele de fer reacționează cu carbonul și cu oxidul de carbon, dînd carbura de fer, Fe_3C, numită și *cementită*:



$$3\,Fe + 2\,CO \longrightarrow Fe_3C + CO_2$$

Cementită



$$3\,Fe + C \longrightarrow Fe_3C$$

În zona de carburare materialul începe să se înmoaie. Ferul dizolvă cementita și de asemenea particule de cărbune, dînd fontă; se spune că ferul se „carburează".

Zona de topire este regiunea cea mai fierbinte a cuptorului, temperatura atingînd 1 600—1 800°C. Oxidul feros este redus aici de către cărbune (cca 30—40% din metalul produs de furnal se formează în această zonă):



$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO$$

Metalul este topit, scurgîndu-se spre creuzet.

În zona de topire se formează și cea mai mare parte a zgurei. Calcarul și dolomita se descompun termic:

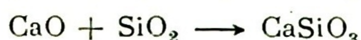


$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$



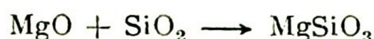
$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

Oxizii de calciu și de magneziu reacționează cu bioxidul de siliciu, dînd silicați, ce constituie componenții principali ai zgurei:



$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

Silicat de calciu



$$MgO + SiO_2 \longrightarrow MgSiO_3$$

Silicat de magneziu

Avînd densitate mai mică decît fonta, zgura topită se strînge deasupra acesteia. Furnalul produce cantități foarte mari de zgură. Un furnal mediu, ce furnizează zilnic cca 750 t fontă, produce și 400 t zgură. Zgura este folosită la fabricarea cimentului și a unor cărămizi. Dacă are un conținut mare de fosfor, ea poate servi și pentru producerea de îngrășăminte.

Fonta produsă de furnal este folosită fie direct pentru turnare de piese, fie pentru fabricarea oțelului.

Așa cum s-a arătat mai înainte, gazele de furnal au un conținut ridicat de oxid de carbon, care este un gaz combustibil. Ele pot fi folosite de aceea pentru încălzirea aerului introdus în furnal. (Dacă s-ar sufla în furnal aer rece, nu s-ar mai putea obține temperaturile înalte necesare acolo.) După ce sînt curățate de praf, gazele sînt arse în niște turnuri construite din material refractar, numite *recuperatoare de căldură* sau *caupere* (vezi fig. 77).

După ce turnul s-a încălzit puternic, se oprește introducerea de gaze de furnal și se suflă aer, care se încălzește străbătînd turnul. Cauperul are așadar două faze distincte de funcționare. Pe desenul din figura 77 circulația gazelor în prima fază este reprezentată prin săgeți cu linie continuă, iar în a doua fază prin săgeți cu linie punctată. Pe lîngă fiecare furnal se găsesc 2—4 caupere care încălzesc alternativ aerul necesar, astfel ca furnalul să poată funcționa fără oprire. (În fig. 78, ce înfățișează furnalul împreună cu instalațiile sale auxiliare, s-a reprezentat un singur cauper.)

Recuperatoarele de căldură consumă doar o parte din gazele produse de către furnal (cca 40%). Restul poate fi utilizat drept combustibil în uzină, combustibil pentru cuptoarele de cocserie sau ca sursă de oxid de carbon pentru sinteze industriale.

2. *Fabricarea oțelului.* Oțelul este obținut din fontă prin operații care au drept scop micșorarea conținutului acesteia în carbon, siliciu, mangan, și îndepărtarea sulfului și fosforului. Operația de transformare a fontei în oțel, numită *convertire*, se realizează prin oxidarea elementelor nedorite, fie cu aer — sau aer îmbogățit cu oxigen, fie cu oxid de fer (minereu, cenușă de pirită sau fier vechi). Există mai multe procedee de convertire.

În *procedeul Bessemer* se suflă aer prin fonta topită, aflată într-un fel de retortă (convertizor) ce poate bascula în jurul unei axe orizontale (vezi fig. 79). Convertizorul este căptușit cu material acid (SiO_2).

Oxigenul din aerul suflat oxidează (arde) carbonul la CO, siliciul la SiO_2, manganul la MnO. Căldura produsă în timpul reacțiilor de ardere

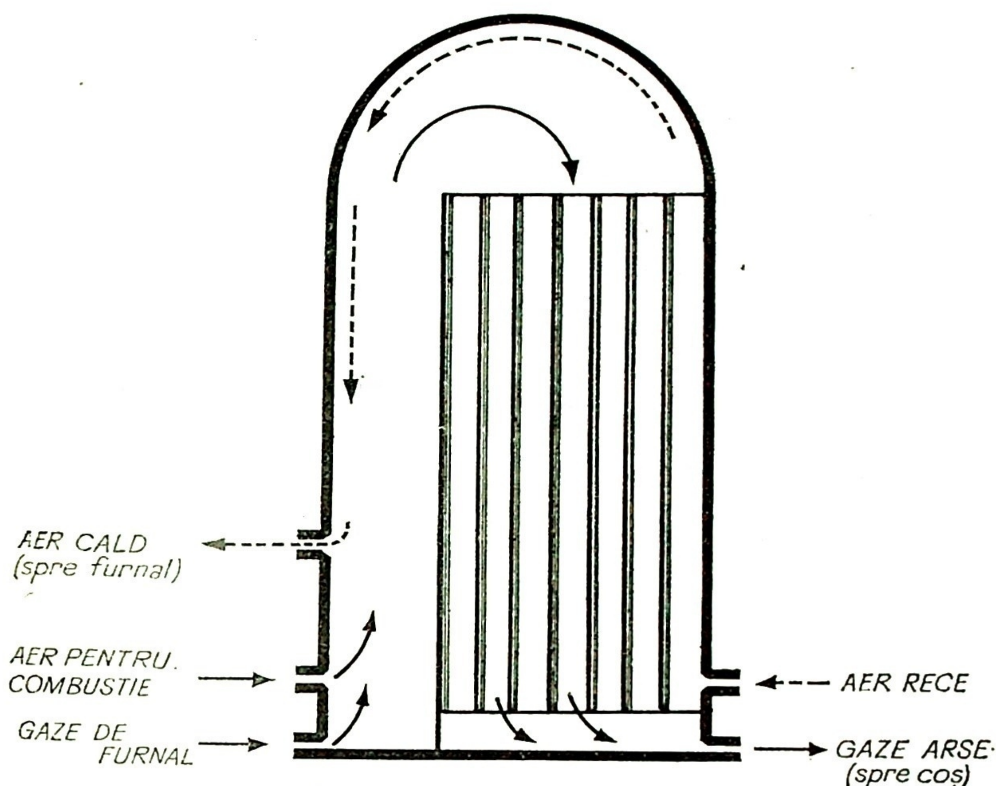


Fig. 77. Recuperator de căldură (cauper)

menține materialul în stare topită, fără să fie nevoie de încălzire exterioară. O cantitate importantă de fer se pierde, prin oxidare la FeO. Atunci cînd oxidarea ferului devine preponderentă, flacăra ce iese la gura convertizorului se colorează brun-roșcat. În acest moment trebuie oprită suflarea de aer.

Pentru a recupera o parte din ferul oxidat, în convertizor se adaugă la sfîrșit substanțe dezoxidante: aluminiu, mangan. Oxizii nevolatili formați în decursul operației de convertire (SiO_2, MnO, FeO, Al_2O_3) se adună la suprafața metalului, ca zgură.

Convertirea după procedeul Bessemer este avantajoasă din punctul de vedere al duratei, care este scurtă, doar 15—20 de minute, dar ea nu poate fi aplicată fontelor cu conținut ridicat de fosfor și sulf. În afară de aceasta, durata scurtă a operației nu permite efectuarea de analize și deci reglarea fină a compoziției oțelului.

Fontele bogate în fosfor și sulf sînt tratate după *procedeul Thomas*, asemănător celui precedent, însă în care convertizorul este căptușit cu material bazic (dolomită, magnezită). În fonta topită se adaugă de asemenea var, CaO.

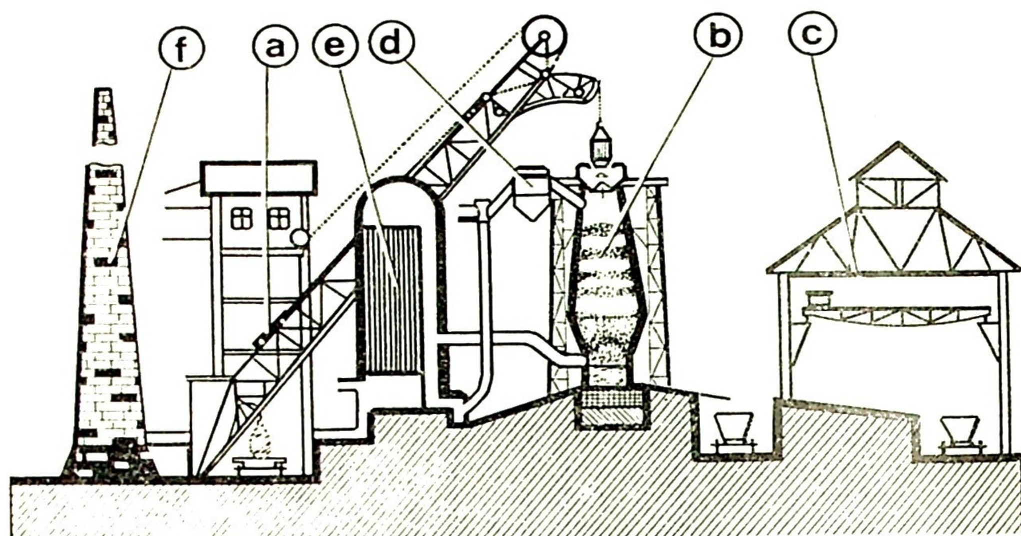


Fig. 78. Furnalul și instalațiile sale auxiliare.

a. Sistemul de încărcare; *b.* furnalul; *c.* hală pentru turnarea fontei; *d.* desprăfuitor; *e.* recuperator de căldură (cauper); *f.* coș pentru evacuarea în atmosferă a gazelor arse.

Fosforul și o parte din sulf se transformă în oxizi, P_2O_5 și respectiv SO_2. Restul de sulf formează cu varul sulfură de calciu, CaS, care trece în zgură. Pentoxidul de fosfor se combină cu varul dînd fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$. Zgura formată, numită *făina lui Thomas*, conține mult fosfat de calciu și este întrebuințată ca îngrășămînt.

Procedeul Siemens-Martin, prin care se fabrică cele mai mari cantități de oțel, folosește ca oxidanți oxizii naturali de fer, cenușa de pirită și fierul

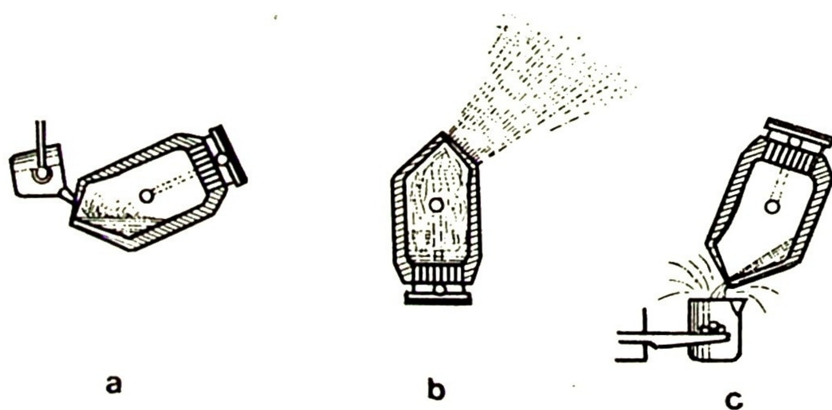


Fig. 79. Fabricarea oțelului după procedeul Bessemer:

a. Încărcarea convertizorului cu fontă topită; *b.* suflarea aerului; *c.* descărcarea oțelului topit.

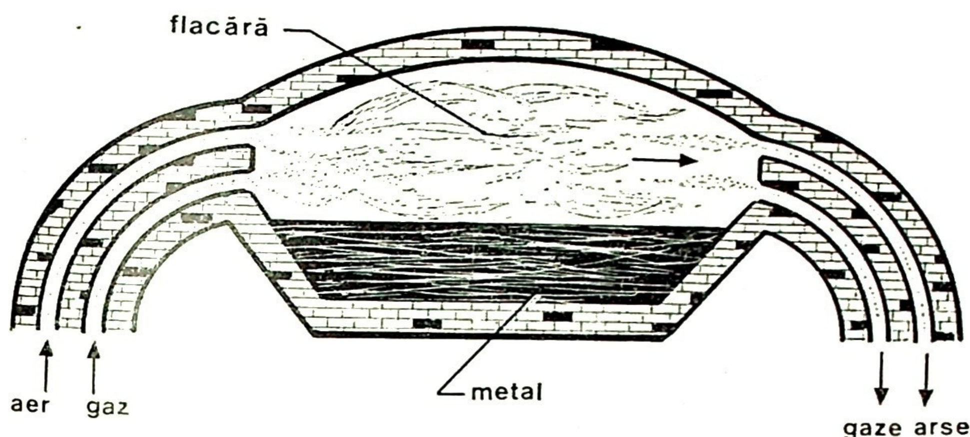


Fig. 80. Cuptorul Siemens-Martin.

vechi (care conține oxid, ca rugină). În acest caz, reacțiile nu mai sînt atît de exoterme, astfel că este nevoie de încălzire exterioară.

Cuptorul folosit este un cuptor cu vatră (vezi fig. 80), încălzit cu flacără de gaz de generator sau gaz de cocserie. Pentru a se putea realiza temperaturi ridicate (1 600—1 700°C), atît aerul cît și gazul combustibil sînt încălzite înainte de introducerea în cuptor. Cuptorul este căptușit fie cu material acid, fie cu material bazic, în funcție de compoziția fontei. În cazul fontei cu mult fosfor și sulf se adaugă și var, ca în procedeul Thomas.

Prelucrarea unei șarje în cuptorul Siemens-Martin durează 4—8 ore, astfel că este timp suficient pentru efectuarea de analize și pentru corectarea exactă a compoziției. Decarburarea poate fi foarte înaintată, fără pierderi de material ars, ajungîndu-se chiar pînă la fer practic pur.

Procedeele cu cuptor electric (de inducție sau cu arc) sînt mai costisitoare, însă evită contaminarea metalului cu impurități din combustibil. Ele permit o mai bună reglare a temperaturii și deci o mai bună dozare a elementelor neferoase. Oțelurile fabricate în cuptorul electric sînt așadar oțeluri de calitate superioară. Elaborarea oțelurilor aliate greu fuzibile, cum sînt oțelurile cu wolfram sau molibden, nu este posibilă decît în cuptoarele electrice, căci aici se pot atinge temperaturile ridicate necesare (peste 2 000°C).

Țara noastră are o puternică industrie siderurgică. Combinate mari siderurgice se găsesc la Hunedoara, Reșița, Galați.

Proprietăți fizice ale ferului și aliajelor sale. În stare pură, ferul este un metal lucios, alb-cenușiu, cu densitatea 7,86 g/cm^3. El are o duritate relativ mică, este maleabil și ductil. Expus timp îndelungat vibrațiilor sau temperaturilor înalte, ferul devine casant, sfărîmicios, din cauza modificării formelor cristaline. Conductibilitatea electrică a ferului pur este destul de mare.

Proprietățile ferului se pot modifica mult în funcție de conținutul de elemente străine. Cu cît ferul conține mai mult *carbon*, cu atît se topește

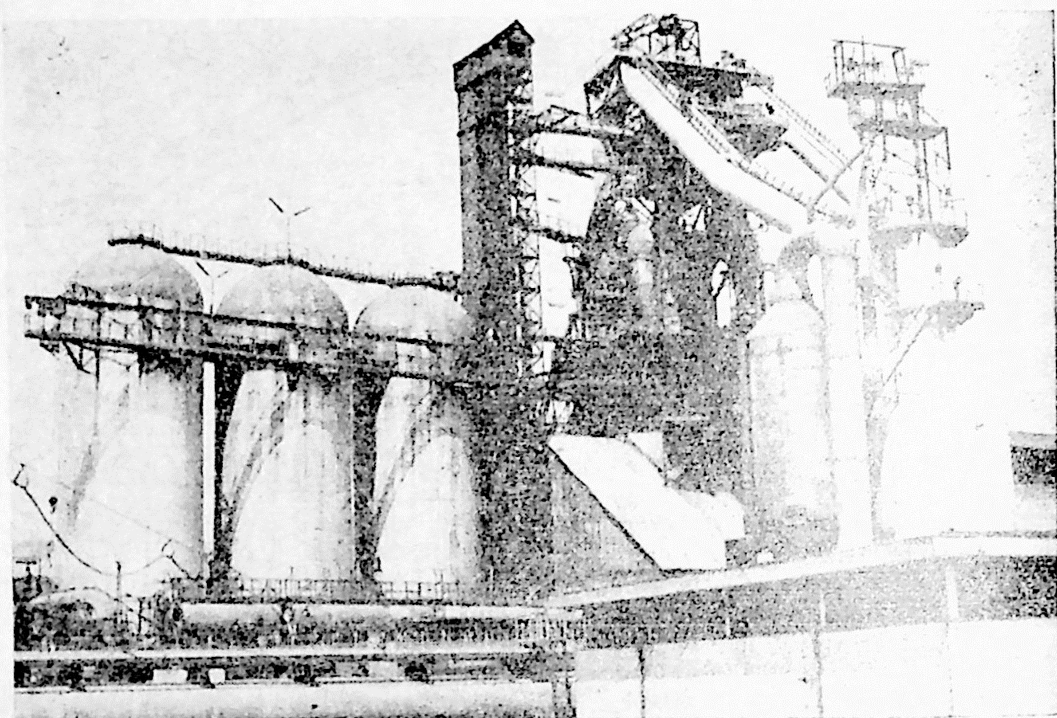


Fig. 81. Furnal. Combinatul siderurgic de la Hunedoara.

mai ușor. Punctul de topire al ferului pur este de 1 528°C, dar coboară la 1300—1400°C la oțel și la 1150—1250°C la fontă.

Fonta topită se poate turna în condiții bune, deoarece curge ușor și umple bine golurile formelor. Oțelul se toarnă mai greu, fiind mai puțin fluid.

Duritatea și rezistența ferului cresc pe măsură ce proporția de carbon se mărește. Fonta este dură și casantă și deci nu se poate prelucra prin forjare. Oțelurile bogate în carbon (cca 1,4%C) sînt dure, dar și elastice, putînd servi la fabricarea de scule tăietoare. Pe măsură ce conținutul de carbon al oțelurilor scade, se micșorează duritatea și elasticitatea.

Siliciul influențează favorabil degajarea gazelor din oțelul și fonta topită, făcîndu-le mai fluide, astfel că piesele turnate sînt mai compacte. Rezistența și duritatea fierului cresc o dată cu conținutul lui în siliciu.

Fierul cu un conținut de 10—15% siliciu, numit *fero-siliciu*, rezistă foarte bine atacului agenților chimici. Fero-siliciul nu poate fi forjat, dar în schimb poate fi turnat. El este foarte casant.

Sulful și *fosforul* influențează defavorabil proprietățile mecanice ale oțelului și, după cum s-a mai spus, trebuie îndepărtate în cursul fabricației.

Manganul imprimă oțelului o bună rezistență mecanică. Totodată, oțelul cu mangan se poate suda foarte bine.

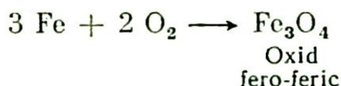
Cromul şi *nichelul*, adăugate la oţel în proporţii variabile, îi conferă acestuia rezistenţă mecanică şi duritate, şi de asemenea rezistenţă la atacul agenţilor chimici.

Vanadiul măreşte rezistenţa şi elasticitatea oţelului.

Molibdenul face ca oţelul să reziste bine la temperaturi ridicate şi să se sudeze în condiţii foarte bune.

Oţelurile cu *wolfram* sînt foarte dure şi foarte rezistente la temperaturi ridicate. Ele sînt folosite la fabricarea de scule aşchietoare ce lucrează la viteze mari de tăiere şi care se încălzesc deci puternic în timpul funcţionării.

Proprietăţi chimice ale ferului. Ferul este un metal cu reactivitate relativ mare. În stare fin divizată este piroforic, adică se aprinde spontan la aer. Încălzit la incandescenţă, în prezenţa aerului, arde dînd oxid fero-feric:



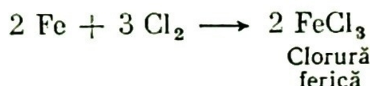
$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

Oxid fero-feric

Reacţia aceasta de ardere este folosită pentru tăierea tablelor groase de fier. În acest scop, tabla este încălzită la incandescenţă într-un punct, cu ajutorul unei flăcări de suflător cu acetilenă sau hidrogen. Se închide apoi robinetul gazului combustibil şi se lasă să iasă doar un curent de oxigen. Deplasînd suflătorul, tabla este tăiată de curentul subţire de oxigen care arde metalul.

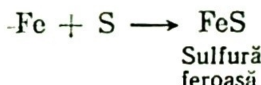
Aerul şi umezeala corodează fierul, acoperindu-l cu un strat de rugină, cu formula aproximativă FeO(OH). Ruginirea fierului produce pagube foarte mari economiei naţionale şi de aceea combaterea ei este de mare însemnătate. (Despre ruginirea fierului şi protejarea lui s-a vorbit mai înainte, la pag. 245.)

La cald, ferul reacţionează energic cu clorul şi cu sulful:



$$2\,Fe + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3$$

Clorură ferică

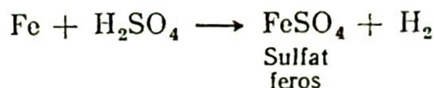


$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

Sulfură feroasă

Despre carbura de fer, Fe_3C (cementita) şi importanţa ei s-a vorbit mai înainte.

În acizii diluaţi ferul se dizolvă uşor, degajînd hidrogen şi formînd săruri feroase, de exemplu:

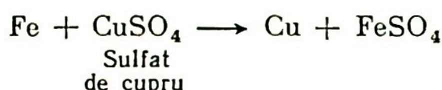


$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

Sulfat feros

Este interesant faptul că față de acizii concentrați ferul manifestă *pasivitate*. Această proprietate face posibil transportul acizilor sulfuric și azotic concentrați în cisterne de fier.

Ferul dezlocuiește metalele mai puțin active din sărurile lor, de exemplu:



$$Fe + CuSO_4 \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

Sulfat de cupru

Compuși ai ferului. *Oxidul feros*, FeO, este o pulbere neagră.

Oxidul fero-feric, Fe_3O_4, cristale sau pulbere de culoare neagră, conține atît ioni Fe^{2+} cît și ioni Fe^{3+}. (În formula lui, doi atomi sînt trivalenți și unul bivalent.) El rezultă la arderea în aer a ferului.

Oxidul feric, Fe_2O_3, este o pulbere de culoare roșie. Calcinarea puternică îl face insolubil în acizi.

Hidroxidul feros, $Fe(OH)_2$, un precipitat alb, rezultă la tratarea sărurilor feroase cu hidroxid alcalin. În prezența aerului se colorează repede în verde închis și apoi în roșu-brun, oxidîndu-se la hidroxid feric. Este o bază slabă.

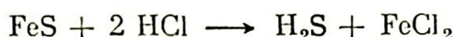
Hidroxidul feric, $Fe(OH)_3$ de culoare roșie-brună, este precipitat din sărurile ferice de către hidroxizii alcalini:



$$FeCl_3 + 3\ NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NaCl$$

Acizii îl dizolvă, transformîndu-l în săruri ferice.

Sulfura feroasă, FeS, rezultă prin combinarea ferului cu sulful, sub forma unei mase cristaline negre. Este insolubilă în apă. Cu acizii diluați degajă hidrogen sulfurat, fiind folosită în laborator pentru prepararea acestui gaz:

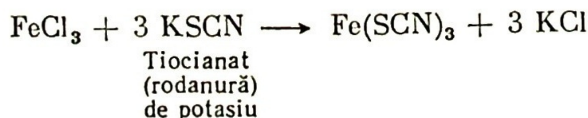


$$FeS + 2\ HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

Sulfatul feros, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (calaican) are, ca și alte săruri feroase, o culoare verzuie slabă. Este ușor solubil în apă.

Clorura ferică, $FeCl_3$, se obține în stare anhidră, sub formă de cristale negre-brune, prin reacția dintre fer și clor. Este puternic higroscopică; lăsată descoperită la aer absoarbe umezeala, dînd o soluție brună. Fiind sarea unui acid tare cu o bază slabă, clorura ferică este puternic hidrolizată.

În soluție apoasă diluată, sărurile ferice dau cu ionii de tiocianat, SCN^-, o colorație roșie ca sîngele, datorită formării *tiocianatului feric*, solubil în apă:



$$FeCl_3 + 3\ KSCN \longrightarrow Fe(SCN)_3 + 3\ KCl$$

Tiocianat (rodanură) de potasiu

Reacția aceasta este folosită în analiza chimică pentru identificarea ionului Fe^{3+}.

EXPERIENȚĂ. Se amestecă o soluție diluată de clorură ferică cu o soluție de tiocianat de potasiu sau amoniu. Se produce o colorație roșie asemănătoare cu cea a sîngelui.

Întrebuințările aliajelor și compușilor ferului. Ferul este un element de cea mai mare însemnătate pentru tehnică și pentru viața de toate zilele. El nu este utilizat în stare pură, însă aliajele sale au întrebuințări multiple.

Cele mai mari cantități de *fontă* și *oțel* sînt folosite în industria de construcții (schelete de oțel pentru clădiri, bare de oțel pentru beton armat etc.), construcții de mașini și utilaje industriale (piese și carcase pentru automobile, avioane și locomotive, mașini-unelte, pompe, motoare etc.). Șinele de cale ferată sînt făcute din oțel. Atît oțelul cît și fonta sînt folosite la fabricarea de conducte pentru transportul fluidelor (gaze și lichide). Multe aparate, vase și conducte folosite în industria chimică sînt fabricate din oțel inoxidabil, care rezistă la coroziunea prin agenți chimici. Este greu chiar și numai a trece în revistă utilizările fontei și oțelurilor, căci ele sînt nenumărate.

Oxidul feric este folosit ca pigment roșu („miniu de fier").

Sulfatul feros, unul dintre cei mai ieftini compuși anorganici, este obținut în cantități foarte mari din soluțiile rezultate la decaparea fierului. Din el se fabrică, prin calcinare la aer, oxidul feric. Sulfatul feros mai este folosit și la fabricarea cernelii.

Clorura ferică anhidră este utilizată drept catalizator în chimia organică.

EXERCIȚII

1. Explicați valența ferului pe baza structurii învelișului său exterior de electroni.

2. Se dizolvă în acid clorhidric o probă de 4,7 g fier, iar soluția rezultată este filtrată cantitativ pentru a fi separată de particulele de cărbune. În filtrat se adaugă puțin acid azotic care oxidează ionii de Fe^{2+} la ioni Fe^{3+}, apoi amoniac în exces. Precipitatul format este spălat bine prin decantare, filtrat și apoi calcinat. Rezultă 6,5 g de substanță solidă, roșie. *a.* Care este compusul rezultat final? *b.* Care este procentul de carbon din fier, presupunînd că nu mai sînt prezente alte elemente în afară de Fe și C? *c.* Cu ce varietate tehnică de fier avem de-a face?

3. *a.* Ce cantitate de oxid feric se poate obține teoretic dintr-o tonă de pirită?

b. Dar dintr-o tonă de siderită?

4. Scrieți ecuațiile principalelor procese chimice ce au loc în furnal.

5. Formulați reacția de hidroliză a clorurii ferice.

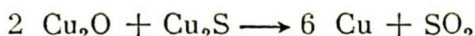
CAPITOLUL XXVI

ALTE METALE TRANZIȚIONALE

CUPRUL

Stare naturală. Principalele minereuri de cupru sînt sulfuri: *calcosina*, Cu_2S și *calcopirita*, $CuFeS_2$. Acestea se găsesc rareori în stare pură. De obicei sulfurile de cupru sînt amestecate cu alte sulfuri metalice, în special de fer.

Obținere. Pentru fabricarea cuprului, minereul este oxidat cu aer la temperatură ridicată („prăjire oxidantă"), o parte din sulfura de cupru trecînd în oxid cupros, Cu_2O. Acesta reacționează apoi cu restul de sulfură:



$$2\ Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6\ Cu + SO_2$$

În cursul acestui proces, ferul din minereu se transformă în oxizi care se combină cu SiO_2 adăugat, dînd silicați de fer ce trec în zgură.

Cuprul brut este purificat prin topire. Cupru foarte pur, așa cum este cerut de industria electrotehnică, se obține pe cale electrolitică. (Rafinarea electrolitică a fost descrisă mai înainte, la pag. 82.)

Proprietăți fizice. Cuprul (numit și *aramă*) este un metal lucios, de culoare roșie caracteristică. Se topește la 1 083°C. Densitatea lui este 8,9 g/cm^3.

Cuprul curat este un metal moale, ductil și maleabil. El se poate prelucra ușor prin ciocănire sau presare la rece, însă nu se poate turna și se sudează greu.

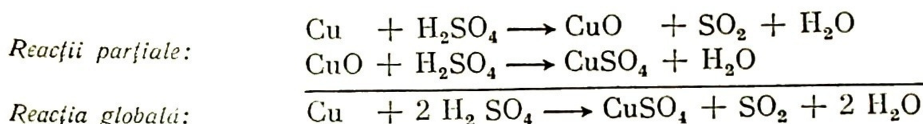
Conductibilitatea termică a cuprului este foarte mare, mult mai mare decît cea a altor metale uzuale. Conductibilitatea sa electrică este de asemenea foarte ridicată, însă scade mult din cauza impurităților. În electrotehnică, se folosește de aceea cupru foarte pur.

Proprietăți chimice. Cuprul formează două serii de combinații, unele în care are valența 1 (combinații *cuproase*), altele în care are valența 2 (combinații *cuprice*). Combinațiile cuprului bivalent sînt, în general, cele mai stabile.

La temperatura camerei cuprul metalic nu se combină cu oxigenul din aer. Umezeala și bioxidul de carbon îl atacă însă lent, acoperindu-l cu un strat de carbonat bazic de cupru (cocleală), de culoare verde. La încălzire puternică în prezența aerului, cuprul se transformă în oxid cupric, CuO, negru.

Cuprul metalic se combină ușor cu halogenii și cu sulful, la încălzire cu aceste elemente.

În seria potențialelor electrice (vezi pag. 238), cuprul este situat după hidrogen. De aceea cuprul nu reacționează cu acizii tari, în soluție apoasă, cu degajare de hidrogen. Cuprul nu reacționează decît cu acizii care îl pot oxida; reacțiile acestea au loc numai cu acizi concentrați. Un exemplu este reacția cuprului cu acidul sulfuric. Pentru o mai bună înțelegere formulăm procesul acesta sub forma a două reacții parțiale. În prima cuprul este oxidat la oxid cupric, iar acidul sulfuric (derivat de sulf hexavalent) este redus la bioxid de sulf (derivat de sulf tetravalent). Oxidul cupric firește nu poate fi izolat fiindcă reacționează cu acidul sulfuric dînd sulfatul de cupru:



Reacții parțiale:

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuO + SO_2 + H_2O$$
$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

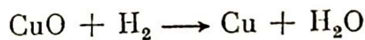
Reacția globală:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

EXPERIENȚĂ. Peste o bucată de sîrmă de cupru aflată într-o eprubetă se toarnă cîțiva cm^3 de acid sulfuric concentrat. Se încălzește ușor eprubeta la flacără; începe să se degaje un gaz. La gura eprubetei se simte mirosul înecăcios al bioxidului de sulf. O bucată de hîrtie de turnesol, umezită, ținută la gura eprubetei (fără însă a o atinge), se colorează în roșu.

Combinații ale cuprului. Oxidul cupros, Cu_2O, este o pulbere roșie, insolubilă în apă.

Oxidul cupric, CuO, o pulbere neagră, poate fi redus la metal de către hidrogen sau cărbune, la încălzire:



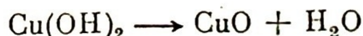
$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, un precipitat albastru amorf, se obține la tratarea cu baze a soluțiilor de săruri cuprice:



$$CuSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

La încălzire, chiar suspendat în soluția apoasă în care se formează, hidroxidul de cupru pierde apă trecînd în oxid cupric:



$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

Hidroxidul de cupru este solubil în amoniac, cu care formează o combinație complexă, *hidroxidul tetramino-cupric* $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, colorată intens în albastru.

EXPERIENȚĂ. *a*. Peste o soluție de sulfat de cupru aflată într-o eprubetă se toarnă o soluție de hidroxid de sodiu. Se formează un precipitat albastru de hidroxid de cupru. Se încălzește eprubeta în flacără. Precipitatul își schimbă culoarea în negru, din cauza formării de oxid cupric.

b. Se adaugă puțină soluție de amoniac unei suspensii de hidroxid de cupru preparat ca mai înainte. Precipitatul se dizolvă, soluția colorîndu-se în albastru intens.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ („piatra vînătă"), formează cristale mari albastre, solubile în apă. Culoarea se datorează ionului complex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. La încălzire ușoară, sulfatul de cupru pierde apă, trecînd într-un monohidrat alb, $CuSO_4 \cdot H_2O$.

EXPERIENȚĂ. Se încălzește în flacără o eprubetă ce conține cîteva cristale albastre de sulfat de cupru. Substanța se topește, apoi începe să piardă apă, devenind albă. Se lasă eprubeta să se răcească, apoi se adaugă cîteva picături de apă. Culoarea albastră revine.

Clorura cuprică, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, formează cristale de culoare albastră-verde, solubile în apă. Clorura cuprică, ca și alți compuși volatili ai cuprului, colorează flacăra în verde.

EXPERIENȚĂ. Un fir de nichelină, pregătit ca în experiența de la pagina 250, sau mai bine un bastonaș de oxid de magneziu, este înmuiat într-o soluție de clorură cuprică și introdus în flacăra incoloră a unui bec de gaz. Flacăra se colorează în verde.

Flacăra este colorată și de un fir de cupru înmuiat în acid clorhidric.

Întrebuințări. Cuprul este unul dintre metalele cele mai importante pentru tehnică. *Cuprul* pur (electrolitic) este întrebuințat în electrotehnică drept conductor electric. Din cupru se fac vase (cazane, căldări etc.) apreciate datorită transmisiei de căldură bune a acestui metal și datorită rezistenței sale relativ mari față de acizii slabi, cum sînt acizii organici din alimente.

Aliajele cuprului sînt mult utilizate. Aliajul cuprului cu staniul se numește *bronz*. Bronzul are o rezistență mecanică mai bună decît cuprul curat. Pe de altă parte el se toarnă bine și se prelucrează ușor, astfel că poate fi folosit pentru confecționarea multor piese de mașini. Bronzul din care se toarnă statuile și alte obiecte de artă conține și proporții reduse de zinc și plumb.

Sub numele de *bronzuri de aluminiu* se fabrică diferite aliaje ale cuprului cu aluminiul. Acestea sînt mai ieftine decît bronzul propriu-zis, așa că sînt folosite din ce în ce mai mult în tehnică.

Alamele, aliajele cuprului cu zincul, sînt dure și relativ rezistente la coroziune. Din alame se confecționează piese pentru instrumente de măsură și control. Alama cu cca. 50% Cu se folosește ca material pentru sudura pieselor de cupru sau fier.

Nichelina și *constantanul*, aliaje de cupru cu nichel, avînd conductibilitate electrică scăzută, sînt utilizate pentru confecționarea de rezistențe electrice.

Dintre compușii cuprului, cea mai mare însemnătate practică o are *sulfatul de cupru*, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Sulfatul de cupru este utilizat ca electrolit

în băile de cuprare. Soluţia de sulfat de cupru amestecată cu lapte de var formează aşa-numita „zeamă bordeleză“, cu care se stropeşte viţa-de-vie pentru a se combate mana.

ARGINTUL

Stare naturală. Argintul se găseşte în natură atît în stare liberă, cît şi combinat ca sulfură, Ag_2S, de obicei amestecată cu sulfurile altor metale, în special cu sulfura de plumb.

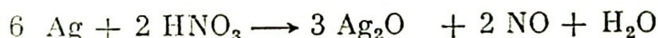
Proprietăţi fizice. Argintul este un metal alb, lucios, cu punct de topire 960°C şi densitate 10,5 g/cm³. Este foarte ductil. Dintre toate metalele, argintul are cea mai mare conductibilitate electrică şi termică.

În stare topită, argintul dizolvă oxigen, pe care îl elimină la solidificare. Din această cauză argintul nu poate fi turnat în forme. Aliajele lui se pot prelucra însă în acest fel.

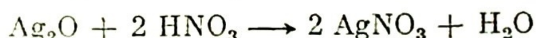
Proprietăţi chimice. Argintul este un metal cu reactivitate chimică redusă. În compuşii săi stabili el are valenţa 1.

Argintul nu se combină cu oxigenul, dar are o mare afinitate pentru sulf. Hidrogenul sulfurat umed înnegreşte la aer argintul, acoperindu-l cu un strat subţire de sulfură, Ag_2S.

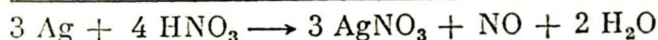
Acizii oxidanţi, ca acidul sulfuric şi acidul azotic, dizolvă argintul:



$$6\ Ag + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Ag_2O + 2\ NO + H_2O$$

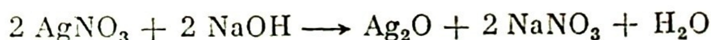


$$Ag_2O + 2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ AgNO_3 + H_2O$$



$$3\ Ag + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

Compuşi ai argintului. *Oxidul de argint*, Ag_2O, negru-brun, precipită din soluţia unei sări solubile de argint, la tratare cu o bază:



$$2\ AgNO_3 + 2\ NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2\ NaNO_3 + H_2O$$

Intermediar se formează probabil hidroxidul de argint, AgOH, care însă nu se poate izola. Deşi insolubil în apă, oxidul de argint are, în suspensie apoasă, reacţie bazică.

Azotatul de argint, $AgNO_3$, formează cristale albe, fără apă de cristalizare, solubile în apă. Metalele mai active pot dezlocui argintul din azotat:



$$2\ AgNO_3 + 2\ Hg \longrightarrow Hg_2(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

EXPERIENŢĂ. Într-o soluţie de azotat de argint se adaugă o picătură de mercur. Argintul metalic format este dizolvat de mercur, cu care formează un amalgam.

Clorura, bromura și *iodura de argint*, AgCl, AgBr și AgI, sînt complet insolubile în apă. Acești compuși se precipită la tratarea cu ioni Cl^-, Br^-, respectiv I^-, a unei soluții ce conține ioni Ag^+. Această reacție, foarte sensibilă, servește ca reacție de recunoaștere atît pentru ionii de argint cît și pentru ionii de halogen. Clorura este albă, bromura gălbuie, iar iodura galbenă.

Expuse la lumină, halogenurile de argint se descompun în elemente. Clorura de argint este cea mai puțin sensibilă la acțiunea luminii.

EXPERIENȚĂ. Se prepară, în trei eprubete diferite, clorură, bromură și iodură de argint amestecînd soluție de azotat de argint cu soluție de halogenură alcalină. Se lasă eprubetele la lumină. Iodura și bromura de argint încep să se înnegrească repede, datorită argintului fin divizat pus în libertate.

Tehnica fotografierii se bazează pe descompunerea fotochimică a halogenurilor de argint. Filmul și hîrtia fotografică au la suprafață un strat subțire de suspensie de AgBr (sau AgBr și AgCl) în gelatină. La iluminare, se produce o descompunere a halogenurii de argint, cu formarea unor particule de argint extrem de mici și foarte rare și, de aceea, invizibile cu ochiul liber. Numărul acestor particule este proporțional cu intensitatea iluminării. Se produce astfel în stratul sensibil o *imagine latentă*, invizibilă.

Pentru a face să apară imaginea vizibilă, filmul este supus operației de *developare*, ce constă în tratarea cu un agent reducător. Se folosesc agenți reducători organici în soluții slab bazice. În aceste condiții se formează argint metalic în jurul particulelor de argint ale imaginii latente (aceste particule joacă rolul de centre de cristalizare). Stratul sensibil se înnegrește în părțile care au fost iluminate și anume cu atît mai intens cu cît iluminarea a fost mai puternică.

Cînd se ajunge la gradul de înnegrire dorit, se efectuează operația de *fixare*, prin tratare cu o soluție de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$). Tiosulfatul dizolvă bromura de argint neimpresionată (nedescompusă de lumină). Argintul metalic rămîne, firește, nedizolvat. Se obține astfel o imagine numită *negativă*, în care părțile luminoase ale obiectului fotografiat apar negre, iar cele întunecoase transparente.

Pentru a se obține imaginea *pozitivă*, adică fotografia, se procedează la *copierea* negativului. Acesta este aplicat peste o hîrtie acoperită cu un strat de bromură de argint suspendată în gelatină ca la filmul inițial. După o scurtă iluminare, hîrtia este developată și fixată în același mod ca negativul.

Întrebuințări. Datorită rezistenței sale la coroziune, argintul este utilizat, în aliaj de obicei cu cupru, pentru confecționarea de bijuterii și obiecte de artă. El este folosit de asemenea pentru acoperirea prin electroliză a suprafeței unor obiecte din metale comune (argintare) și pentru fabricarea oglinzilor.

Cea mai mare cantitate de argint produsă în prezent este consumată de industria fotografică.

AURUL

Stare naturală. Aurul se găsește în natură aproape numai ca metal liber, însoțind cuarțul și unele sulfuri.

Aurul se extrage, din minereurile care îl conțin, prin macerare cu o soluție concentrată de cianură de sodiu cu care formează, în prezența aerului, un complex solubil în apă. Aurul este pus apoi în libertate din acest complex prin electroliză sau prin dezlocuire cu granule de zinc.

Proprietăți. Aurul este un metal galben, cu densitate neobișnuit de mare, anume 19,3 g/cm³. Se topește la 1 063°C. Este moale și extraordinar de ductil și maleabil.

Aurul este inert față de aer și apă. Halogenii uscați nu atacă aurul la rece. El este de asemenea inert față de acizi, atît diluați cît și concentrați, precum și față de baze. Aurul se dizolvă însă într-un amestec de acid azotic și acid clorhidric (așa-numita apă regală). Se formează *acidul cloroauric*, $H(AuCl_4)$.

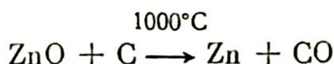
Aurul este precipitat din compușii săi chiar de către agenți reducători foarte slabi. Toate combinațiile aurului se descompun la încălzire, dînd aur metalic.

Întrebuințări. Aurul este un metal prețios. El este folosit pentru confecționarea de bijuterii și în dentistică. În acest scop se folosesc aliaje, în special cu cupru, căci aurul pur este prea moale. Concentrația de aur în aceste aliaje este exprimată în *carate*. Aurul curat are 24 de carate. Aliajul de 18 carate conține 75% aur, cel de 14 carate 58,5% aur etc.

ZINCUL

Stare naturală. Minereurile de zinc cele mai importante sînt *blenda* ZnS și *smithsonita*, $ZnCO_3$.

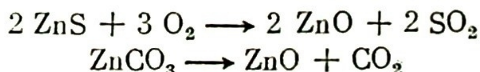
Obținere. Zincul se fabrică prin reducerea cu cărbune a oxidului său:



$$ZnO + C \xrightarrow{1000°C} Zn + CO$$

Zincul care se formează în această reacție se purifică prin distilare în retorte mari de material ceramic.

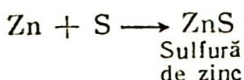
Pentru obținerea oxidului de zinc, blenda este prăjită, iar smithsonita calcinată:



$$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$$
$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

Proprietăți. Zincul este un metal cenușiu-albăstrui, relativ moale, totuși mai tare decît plumbul. Are p.t. 420°C și p.f. 906°C. Luciul în tăietura proaspătă dispare repede din cauza formării unui strat subțire de oxid; acesta apără metalul de oxidarea în adîncime.

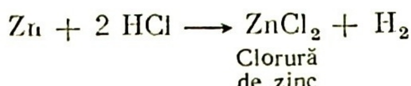
Zincul este un metal reactiv. El se combină cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful, dînd compuși în care are valența 2, de ex.:



$$Zn + S \longrightarrow ZnS$$

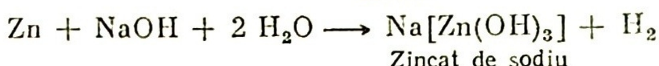
Sulfură de zinc

Zincul are proprietăți amfotere, dizolvîndu-se atît în acizi cît și în baze:



$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Clorură de zinc



$$Zn + NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow Na[Zn(OH)_3] + H_2$$

Zincat de sodiu

Întrebuințări. Zincul este folosit pentru protejarea tablei de fier împotriva ruginirii (vezi pag. 245), pentru obținerea alamei, pentru fabricarea pilelor electrice (vezi pag. 238) și ca reducător chimic.

Compuși ai zincului. *Oxidul de zinc*, ZnO, o pulbere albă, insolubilă în apă, este folosit ca pigment în vopsele („alb de zinc") și în ceramică și ca material de umplutură pentru cauciuc.

Sulfura de zinc, ZnS, este substanța fluorescentă de pe ecranele de televiziune.

MERCURUL (HIDRARGIRUL)

Stare naturală. Mercurul apare în natură în stare elementară și ca *cinabru*, HgS, un mineral de culoare roșie.

Proprietăți. Mercurul este singurul metal lichid la temperatura camerei. El se solidifică la —39°C și fierbe la 357°C. Chiar în condițiile obișnuite el emite vapori, care sînt toxici, astfel că trebuie păstrat în vase închise și manipulat cu precauție.

Densitatea mercurului este mare, anume 13,5 g/ml.

Mercurul formează aliaje, numite *amalgame*, cu multe metale cum ar fi Na, K, Mg, Al, Cu, Ag. Amalgamarea se produce prin simplul contact al metalelor la rece. Ferul nu se amalgamează. Amalgamele cu conținut mic de metal străin sînt lichide.

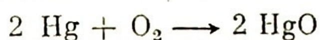
Reactivitatea chimică a mercurului este destul de redusă.

Compuși ai mercurului. Mercurul formează două serii de combinații: *mercuroase*, în care este monovalent, și *mercurice*, în care este bivalent. În cele dintîi, monovalența mercurului este doar formală, căci cationul este format din doi atomi legați unul de altul, $^{+}Hg—Hg^{+}$; de aceea ionul mercuros este notat Hg_2^{2+}.

Clorura mercuroasă, Hg_2Cl_2, numită și *calomel*, se obține prin încălzirea clorurii mercurice, $HgCl_2$, cu Hg.

Clorura mercurică, $HgCl_2$ sau ***sublimatul***, se obține cel mai ușor prin combinarea directă a mercurului cu clorul. Formează cristale albe greu solubile în apă, dar ușor solubile într-o soluție de NaCl cu care formează un complex.

Oxidul mercuric, HgO, se prezintă în două forme, una roșie, alta galbenă. Prima se obține prin încălzirea îndelungată a mercurului metalic, la aer:



$$2\ Hg + O_2 \longrightarrow 2\ HgO$$

Forma galbenă a oxidului de mercur se obține din soluții apoase ale unor combinații mercurice, prin tratare cu hidroxizi alcalini. Se precipită direct oxidul galben (nu se cunoaște un hidroxid).

Sulfura mercurică, HgS, există în două forme cristaline diferite. Forma roșie, *cinabrul*, menționată mai sus, se găsește în natură. Forma neagră se depune sub formă de precipitat insolubil în acizii tari (de ex. HCl), cînd se introduce un curent de hidrogen sulfurat în soluția apoasă, acidă, a unei săriri mercurice, de ex.:



$$HgCl_2 + H_2S \longrightarrow HgS + 2\ HCl$$

Compușii mercurului sînt foarte toxici, atît pentru organismele superioare, cît și pentru microorganisme. Unii dintre ei se utilizează de aceea ca dezinfectanți.

Întrebuințări. Mercurul se utilizează mult în aparate de măsură (termometre, barometre). Unele amalgame servesc în dentistică.

Mulți compuși ai mercurului, în special compuși organici, sînt folosiți în agricultură pentru combaterea dăunătorilor.

EXERCIȚII

1. Să se formuleze reacția dintre cupru și acid azotic, știind că produsul de reducere al reacției este oxidul de azot, NO.

2. Imaginați un procedeu de separare în soluție a ionilor Fe^{3+} de ionii Cu^{2+}.

3. O soluție ce conține 3,4 g azotat de argint este tratată cu 10 g mercur. Ce procent de argint conține amalgamul format?

4. Formulați reacția dintre azotatul mercuric aflat în soluție, și hidroxidul de sodiu.

CAPITOLUL XXVII

SEPARAREA ȘI IDENTIFICAREA CATIONILOR METALELOR*

Grupe analitice. Una din problemele importante ale chimiei analitice este identificarea cationilor de diferite metale, aflați împreună într-o soluție. În capitolele precedente am văzut că metalele dau reacții specifice, cu ajutorul cărora pot fi recunoscute. Reactivii care servesc pentru recunoașterea unui anumit metal pot să reacționeze (asemănător sau diferit) și cu cationii altor metale, ce se găsesc în amestec, astfel că identificarea este dificilă sau chiar imposibilă. În alte cazuri, o anumită reacție de recunoaștere pur și simplu nu se mai produce dacă sînt de față și alți cationi. Înainte de a proceda la identificarea cationilor metalelor este deci nevoie ca aceștia să fie separați unii de alții.

În practică, soluția ce conține cationii necunoscuți, firește alături de niște anioni, este tratată cu un reactiv care precipită o grupă de cationi numită *grupă analitică*. Precipitatele sînt separate de restul soluției, prin filtrare, iar filtratul este tratat cu un alt reactiv, care precipită o altă grupă de ioni (o altă grupă analitică). Operațiile acestea se repetă pînă ce toți cationii sînt separați în grupe analitice. În cadrul fiecărei grupe analitice, ionii sînt separați în grupe mai mici, apoi izolați individual și identificați.

Există mai multe metode de separare și identificare a ionilor metalelor. În cele ce urmează vom descrie una din aceste metode, ce folosește patru reactivi de grupă, anume:

acidul clorhidric, HCl;
hidrogenul sulfurat, H_2S;
sulfura de amoniu, $(NH_4)_2S$;
carbonatul de amoniu, $(NH_4)_2CO_3$.

Cu ajutorul acestor patru reactivi, cationii sînt separați în patru grupe. În filtratul final rămîn cationii metalelor alcaline și ionul de magneziu, Mg^{2+}, pentru care nu s-a găsit un reactiv comun, de grupă.

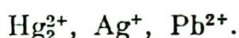
Înainte de a se trece la precipitarea unei grupe se face o încercare preliminară, tratînd o porțiune mică din soluție cu reactivul de grupă. Dacă

---

* Materialul cuprins în acest capitol va fi folosit în cadrul cercurilor de chimie.

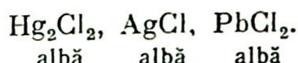
nu se obține nici un precipitat, se procedează la analizarea grupei următoare, bineînțeles dacă o altă încercare preliminară arată prezența acesteia.

Grupa acidului clorhidric. Această primă grupă cuprinde următorii cationi:



$$Hg_2^{2+},\ Ag^+,\ Pb^{2+}.$$

Acești cationi sînt precipitați sub formă de cloruri:



$$Hg_2Cl_2,\ AgCl,\ PbCl_2.$$

albă albă albă

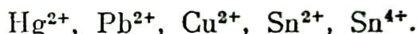
În soluția de analizat se adaugă treptat, cu agitare, HCl diluat (7%) pînă ce nu se mai formează precipitat. Acest lucru se verifică lăsînd precipitatul să se depună și adăugînd apoi în soluția limpede 1—2 picături de HCl.

Precipitatul este filtrat și adus într-o capsulă. (Soluția filtrată se păstrează pentru a se continua analiza). Se adaugă în capsulă puțină apă și se fierbe. Clorura de plumb, a cărei solubilitate crește mult cu temperatura, se va dizolva. Soluția se filtrează fierbinte, iar într-o porțiune din ea se adaugă H_2SO_4, cu care se identifică plumbul ca $PbSO_4$, un precipitat alb, sau KI care dă PbI_2, galben.

Pentru a se trece la identificarea ionilor Hg_2^{2+} și Ag^+, precipitatul de Hg_2Cl_2 și AgCl trebuie purificat de $PbCl_2$. El este spălat cu apă fierbinte, pe filtru, pînă ce în filtrat nu se mai găsește plumb (reacție negativă cu H_2SO_4 sau KI). Se adaugă apoi pe filtru amoniac, iar filtratul se trece înapoi peste filtru, de cîteva ori. Argintul trece în filtrat sub formă de sare complexă, $[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$, solubilă. Se acidulează cu acid azotic care descompune complexul, precipitînd clorura de argint albă.

Clorura mercuroasă de pe filtru reacționează cu amoniacul dînd cloroamidură mercurică, $ClHgNH_2$, o substanță albă insolubilă, și mercur metalic fin divizat, negru. Înnegrirea precipitatului de pe filtru indică deci prezența ionului Hg_2^{2+}.

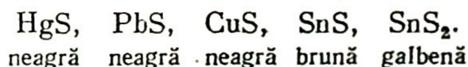
Grupa hidrogenului sulfurat. Dintre cationii metalelor învățate, această grupă cuprinde:



$$Hg^{2+},\ Pb^{2+},\ Cu^{2+},\ Sn^{2+},\ Sn^{4+}.$$

Din cauza relativei solubilități a clorurii de plumb, cationul Pb^{2+} nu este precipitat în întregime de către reactivul primei grupe, HCl, și trece parțial în grupa a doua.

Grupa este separată ca sulfuri insolubile:



$$HgS,\ PbS,\ CuS,\ SnS,\ SnS_2.$$

neagră neagră neagră brună galbenă

În soluția rămasă de la filtrarea clorurilor din prima grupă analitică, aflată într-un pahar Erlenmeyer, se adaugă mai întîi HCl diluat, anume

cîte un ml HCl 7% la 5 ml soluţie. Prin soluţie se barbotează apoi un curent slab de hidrogen sulfurat (produs într-un aparat Kipp), pînă ce lichidul de deasupra precipitatului rămîne limpede. Operaţia aceasta se execută în nişă, căci hidrogenul sulfurat în concentraţie mare are acţiune toxică.

Se agită puţin conţinutul paharului şi se lasă să stea cîteva minute. Se diluează apoi cu volumul dublu de apă, se încălzeşte la 60—70°C şi se barbotează din nou hidrogen sulfurat, pînă ce soluţia se răceşte. Precipitatul format se filtrează.

Unele substanţe oxidante, aflate în soluţia de analizat, pot determina formarea de sulf elementar, insolubil, care poate fi confundat cu precipitatele de sulfuri. Pentru a verifica prezenţa sulfului, o porţiune mică de precipitat este calcinată uşor; sulful dispare prin ardere.

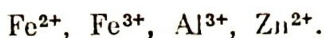
Operaţia următoare de separare se bazează pe proprietatea hidroxidului de sodiu de a dizolva sulfurile de staniu. Se face întîi o încercare prealabilă încălzind o porţiune din precipitat cu NaOH 10%. Se filtrează soluţia de reziduu, iar filtratul se acidulează cu HCl diluat. Apariţia unui precipitat indică prezenţa staniului. În acest caz se tratează într-o capsulă întreaga cantitate de precipitat de sulfuri cu soluţie de NaOH şi se încălzeşte, fără să se ajungă la fierbere, agitînd cu o baghetă. Se filtrează. Reziduul, spălat pe filtru cu apă fierbinte, este păstrat pentru a căuta Hg^{2+}, Cu^{2+} şi Pb^{2+}. În filtrat se caută staniul.

Filtratul este acidulat cu acid acetic; se formează un precipitat de sulfură de staniu care este filtrat şi redizolvat în HCl 1 : 1 (o parte HCl concentrat la o parte apă). O porţiune din soluţia astfel obţinută este tratată cu o soluţie de clorură mercurică, $HgCl_2$. Ionul Sn^{2+} reduce clorura mercurică la clorură mercuroasă, Hg_2Cl_2, un precipitat alb. (Hg_2Cl_2 se reduce apoi, mai lent, la mercur metalic, negru.) Dacă reacţia cu $HgCl_2$ este negativă înseamnă că staniul se găseşte ca Sn^{4+}.

Precipitatul de sulfuri care nu s-a dizolvat în soluţie de NaOH este încălzit uşor, într-o capsulă, cu acid azotic 1:1. Acesta dizolvă CuS şi PbS, dar lasă neatacată HgS. Soluţia se filtrează la cald şi se tratează apoi cu H_2SO_4 care precipită plumbul ca $PbSO_4$, alb. După filtrarea sulfatului de plumb se adaugă amoniac; colorarea în albastru a soluţiei se datorează ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

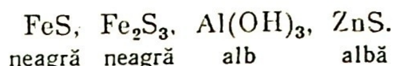
Pentru a dizolva sulfura de mercur, HgS, aceasta se încălzeşte într-o capsulă cu puţină apă regală (o parte HNO_3 concentrat la trei părţi HCl concentrat). Se evaporă soluţia la sec; iar reziduul, constituit din $HgCl_2$, este dizolvat în apă. La o porţiune din soluţia de $HgCl_2$ se adaugă cîteva picături de soluţie de clorură stanoasă, $SnCl_2$. Formarea unui precipitat alb de Hg_2Cl_2, care se reduce mai departe la mercur metalic negru, dovedeşte prezenţa ionului Hg^{2+} în soluţia de analizat.

Grupa sulfurii de amoniu. Dintre cationii metalelor învăţate, în grupa aceasta intră:



$$Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ Al^{3+},\ Zn^{2+}.$$

Reactivul de grupă, care este sulfura de amoniu, îi precipită sub formă de sulfuri, cu excepţia aluminiului a cărui sulfură este hidrolizată cantitativ la hidroxid:



Dacă din soluţia de analizat s-a precipitat anterior grupa hidrogenului sulfurat, atunci ionul Fe^{3+}a fost redus la Fe^{2+} de către acest reactiv. Trebuie notat faptul că analiza grupei sulfurii de amoniu nu poate fi efectuată în prezenţa acizilor organici şi a acidului fosforic (ionul PO_4^{3-}).

Soluţia rămasă după filtrarea sulfurilor din grupa anterioară se tratează cu clorură de amoniu, se încălzeşte la fierbere şi se saturează cu hidrogen sulfurat. Se adaugă apoi amoniac pînă ce mirosul acestuia persistă, şi se barbotează iarăşi hidrogen sulfurat. Precipită compuşii arătaţi mai înainte. Dacă la sfîrşit nu se mai simte mirosul amoniacului, se mai adaugă acest reactiv. Se agită suspensia, se încălzeşte, apoi se filtrează la cald.

Precipitatul se spală pe filtru cu soluţie de clorură de amoniu şi sulfură de amoniu, apoi se trece într-o capsulă unde se agită la rece cu HCl 10%, pînă ce nu se mai degajă hidrogen sulfurat. Se adaugă soluţiei 1 ml HNO_3 concentrat şi se încălzeşte; ionul Fe^{2+} este oxidat la Fe^{3+}. Soluţia se tratează apoi cu exces de NaOH 30%, se încălzeşte cca 2 minute şi se filtrează. Precipitatul format este $Fe(OH)_3$. În filtrat trec aluminiul şi zincul sub formă de ioni complecşi, $[Al(OH_4)]^-$ şi $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

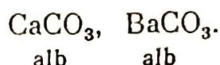
O porţiune din precipitat este dizolvată în HCl diluat. Se adaugă o picătură de soluţie de ferocianură de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, care dă cu ionul Fe^{3+} o coloraţie albastră datorită formării de ferocianură ferică, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Ionul Fe^{3+} poate fi recunoscut şi cu rodanură de potasiu, KSCN, cu care dă coloraţia roşie cunoscută.

Filtratul este acidulat treptat cu HCl pînă ce precipitatul format la un moment dat se redizolvă. Se adaugă amoniac în exces. Aluminiul precipită ca $Al(OH)_3$ care este filtrat. În soluţia amoniacală trece ionul complex $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. La acidulare cu acid acetic şi barbotare de hidrogen sulfurat precipită sulfura de zinc, ZnS, albă.

Grupa carbonatului de amoniu. Această grupă analitică cuprinde ionii:



În cele ce urmează vom presupune că în soluţie se găsesc doar ionii de Ca^{2+} şi Ba^{2+}. Reactivul de grupă, în prezenţă de amoniac şi clorură de amoniu, îi precipită sub formă de carbonaţi:



Clorura de amoniu este necesară pentru a împiedica precipitarea hidroxidului de magneziu, $Mg(OH)_2$. Trebuie evitat însă un exces de ioni de amoniu căci în acest caz nu mai precipită nici carbonaţii de calciu şi bariu.

Soluţia rămasă de la filtrarea precipitatelor grupei anterioare se concentrează la volum mic, prin fierbere. Se adaugă apoi amoniac şi soluţie de carbonat de amoniu. Se încălzeşte cîteva minute suspensia formată şi se filtrează.

Dacă în soluţia de analizat nu s-au găsit cationi din grupa sulfurii de amoniu şi se foloseşte deci soluţia rămasă de la analiza grupei hidrogenului sulfurat, aceasta trebuie concentrată pînă la volum foarte mic, aproape de sec, pentru a îndepărta acidul clorhidric şi hidrogenul sulfurat. Se reia cu apă, se adaugă amoniac şi puţină clorură de amoniu, apoi se efectuează precipitarea cu carbonat de amoniu.

Precipitatul de carbonaţi este dizolvat în acid acetic, iar soluţia este tratată cu cromat de potasiu, K_2CrO_4, sau cu acetat de sodiu şi bicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$. Precipită cromatul de bariu, $BaCrO_4$, galben, care este filtrat. În soluţia rămasă calciul se recunoaşte cu ajutorul oxalatului de amoniu, $NH_4^+[^-OOC{-}COO^-]NH_4^+$, cu care dă un precipitat alb de oxalat de calciu $Ca^{2+}[^-OOC{-}COO^-]$.

Grupa magneziului şi a metalelor alcaline. În grupa aceasta rămîn cationi care nu au un reactiv comun pentru precipitare:



$$Mg^{2+}, Na^+, K^+.$$

Filtratul rămas de la analizarea grupei anterioare este evaporat la sec Reziduul este dizolvat în apă sau, dacă este nevoie, în acid clorhidric. Soluţia rezultată este împărţită în două porţiuni: una pentru căutarea magneziului, iar cealaltă pentru căutarea metalelor alcaline.

Prima porţiune este tratată cu amoniac şi cu soluţie de fosfat disodic, Na_2HPO_4. În prezenţa cationului Mg^{2+}se formează un precipitat alb, cristalin, de fosfat de amoniu şi magneziu, NH_4MgPO_4. Dacă magneziul se găseşte în concentraţie mică, precipitatul apare după un timp mai îndelungat.

Soluţia pentru căutarea metalelor alcaline trebuie purificată în prealabil de cationii Mg^{2+} şi NH_4^+. Pentru aceasta ea este tratată cu hidroxid de bariu, $Ba(OH)_2$, care precipită hidroxidul de magneziu, $Mg(OH)_2$. Dacă în soluţie se găsesc ioni SO_4^{2-} atunci se formează şi sulfatul de bariu, $BaSO_4$, insolubil. Se îndepărtează precipitatul prin filtrare. În filtrat se adaugă carbonat de amoniu, îndepărtîndu-se astfel ionii Ba^{2+} sub formă de carbonat de bariu, care se filtrează. Soluţia rămasă este evaporată la sec şi calcinată slab pentru a volatiliza sărurile de amoniu. Reziduul este dizolvat în apă, iar soluţia rezultată este împărţită în două.

În prima porţiune de soluţie se caută sodiul, prin proba de colorare în galben a flăcării, sau prin tratare cu hexahidroxistibiat de potasiu, $K[Sb(OH)_6]$, care dă cu cationul Na^+ un precipitat alb, cristalin, de $Na[Sb(OH)_6]$. Uneori acest compus precipită greu şi de aceea este nevoie să se frece pereţii eprubetei cu o baghetă, pentru a induce precipitarea.

În cea de-a doua porţiune de soluţie se caută potasiul. Pentru aceasta se adaugă acetat de sodiu şi acid tartric care precipită tartratul acid de potasiu, $KHC_4H_4O_6$.

Identificarea ionului de amoniu. Analiza cationilor este de obicei completată cu analiza cationului de amoniu, NH_4^+, care este frecvent întîlnit în săruri.

Am văzut că în cursul operaţiilor de separare a cationilor metalelor se introduc în soluţie ioni NH_4^+ o dată cu reactivii folosiţi. Cationul de amoniu trebuie deci să fie căutat în amestecul iniţial.

O porţiune din soluţia iniţială este încălzită cu NaOH solid. Amoniacul degajat poate fi recunoscut datorită mirosului său caracteristic sau prin colorarea în albastru a hîrtiei roşii de turnesol ţinute deasupra soluţiei.

EXPERIENŢĂ. *a.* Urmînd procedeul descris mai sus, se analizează o soluţie cunoscută ce conţine cationi de metale. La prepararea soluţiei se va avea grijă să nu se introducă anioni care precipită de la început cationii din soluţie.

b. Se analizează o soluţie cu compoziţie necunoscută.

SOLUŢIILE EXERCIŢIILOR

Exerciţiile de la pagina 19

1. *a.* Nu; *b.* da.
2. Topirea gheţii dintr-un amestec de apă şi gheaţă; dizolvarea zahărului în apă etc.
3. Îngheţarea parţială a apei; separarea de cristale la evaporarea unei soluţii prin ncălzire etc.
4. Cărămidă, lapte, hîrtie, carne, cenuşă etc.
5. *a, b.* Fenomene fizice; *c.* fenomen chimic.
6. 1382,4 kg.
7. 0,8 g/cm^3.
8. 4 faze: aer, petrol, apă şi mercur.
9. 2 faze.
10. 3 faze: apă (lichidă), gheaţă solidă) şi nisip (solid); 2 substanţe: apă şi nisip.
11. Se tratează amestecul cu apă, în care se dizolvă numai sarea. Se filtrează; pe filtru rămîne nisipul. Prin evaporarea soluţiei apoase se obţine sarea.

Exerciţiile de la pagina 31

1. Vezi pag. 21.
2. Vezi pag. 22.
3. *a.* H, Li, B, N, F, Al, S, I, Au, U.
   b. Heliu, carbon, oxigen, sodiu, fosfor, clor, calciu, argint, mercur.
4. Circa 0,022%
5. Vezi paginile 25 şi 26
6. Vezi pag. 26.
7. Trei electroni; sarcina nucleului va fi +3.
8. *a.* 10; *b.* 10; *c.*10; *d.*18; *e.* 18; *f.* 36.
9. Am numit *element* o specie de atomi cu aceeaşi sarcină nucleară (deci cu acelaşi număr atomic *Z*). Am văzut însă că un element poate fi constituit din atomi care, deşi au, sarcină nucleară identică, diferă prin numărul de neutroni din nucleu şi deci prin masă. Aceştia sînt *izotopii*. Un element este deci o specie de atomi cu aceeaşi sarcină nucleară (acelaşi număr atomic *Z*). însă cu mase ce pot fi diferite.

10. *a.* $7p+7n$, $7p+8n$; *b.* $9p+10n$; *c.* $17p+18n$, $17p+20n$; *d.* $92p+142n$, $92p+143n$, $92p+146\ n$.

11. Vezi pag. 23 și pag. 27.

12. *a.* ^{4}He; *b.* ^{18}O; *c.* ^{32}S; *d.* ^{54}Fe; *e.* ^{56}Fe; *f.* ^{208}Pb.

13. *a.* 3; *b.* 5; *c.* 7; *d.* 9; *e.* 11; *f.* 16; *g.* 18.

14. Masele izotopilor oxigenului nu sînt egale cu numerele lor de masă, ci sînt mai mici. În general, masa unui atom este mai mică decît suma maselor particulelor elementare independente.

Exercițiile de la pagina 40

1. *a.* 3; *b.* 4; *c.* 4; *d.* 5; *e.* 6.

2. *a.* Arsenul; *b.* sodiul; *c.* ferul; *d.* iodul.

3. Oxigenul.

4. Cîte patru electroni fiecare.

5. *a.* ^{58}Ni; *b.* ^{79}Br.

6. *a.* S; *b.* Ca; *c.* Mn; *d.* Xe.

7. *a.* ^{64}Zn; *b.* $1s^2$, $2s^2p^6$, , $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2$.

Exercițiile de la pagina 48

1. *a.* Au același număr de electroni în substraturile exterioare *s* și *p*: doi electroni în *s* și un electron în *p*;

b. Au substraturile 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* și 3*p* complet ocupate, iar al patrulea grup de substraturi cu energie apropiată (4*s*, 3*d* și 4*p*) în curs de ocupare.

c. Elementele dintr-o grupă au același număr de electroni în substraturile de același tip din grupul exterior de substraturi cu energie apropiată. La elementele dintr-o perioadă este în curs de ocupare același grup de substraturi cu energie apropiată.

2. *a.* Fluorul; *b.* azotul; *c.* litiul.

3. Numărul grupei este egal cu numărul de electroni din ultimul strat.

4. *a.* N; *b.* Ne; *c.* Si; *d.* Zn.

5. Elemente electropozitive: Al, Ba, Be, K, Mg, Li, Ca; elemente electronegative: P, I, N, S, Br.

6. Argonul are o configurație electronică stabilă și de aceea nu primește și nici nu cedează electroni, fiind deci inert chimic. Configurația electronică a clorului și a potasiului diferă foarte puțin de cea a argonului (printr-un electron) și tocmai de aceea aceste elemente au o tendință puternică de a primi și respectiv de a ceda un electron. Clorul și potasiul sînt deci elemente foarte reactive, însă reactivitatea lor este opusă, căci clorul primește, în timp ce potasiul cedează un electron.

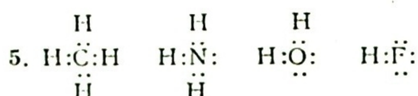
Exercițiile de la pagina 55

1. *a.* 3; *b.* 7; *c.* 1; *d.* 6; *e.* 2.

2. Legătură ionică. $2Na\cdot + :\ddot{S}: \longrightarrow 2\,Na^+\,S^{2-}$.

3. *a.* H_2S; *b.* legături covalente; *c.* valența 2.

4. *a*. $2Li + O \longrightarrow Li_2O$; *b*. $Ca + 2F \longrightarrow CaF_2$. În ambele reacţii se formează substanţe ionice.

5. 

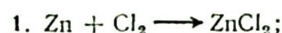
6. Atomul de azot are în ultimul strat 5 electroni. Pentru completarea octetului mai are nevoie de 3 electroni. Formulele sînt: NH_3, NCl_3, NF_3.

7. Vezi paginile 50 şi 51.

8. Clorura de magneziu nu este formată din molecule, ci din ioni (Mg^{2+} şi Cl^-).

9. *a*. 32; *b*. 71; *c*. 17; *d*. 44.

Exerciţiile de la pagina 62



1. $Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$;

Din această ecuaţie se vede că un atom de zinc se combină cu o moleculă de clor. Aceasta înseamnă că 65 g zinc se combină cu 71 g clor.



2. $CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

3. 2,03 g zinc.

4. *a*. Rămîn necombinate 22 g fer; *b*. 44 g FeS.

5. *a*. $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$; *b*. 4,4 kg CO_2.

6. 5,5 g substanţă D.

Exerciţiile de la pagina 75

1. 2,5 litri.
2. 41,0 litri.
3. 54,6°.
4. 110,6 atm.
5. 0,025 moli.
6. 10 moli.
7. 1,5 moli.
8. $96\,488 \simeq 96\,500$ coulombi.
9. $LiF = 26$ g; $NaCl = 58{,}5$ g; $KBr = 119$ g.
10. 28 grame.
11. $3{,}5 \times 10^{11}$ molecule.
12. $H = 1{,}66 \times 10^{-24}$ g; $C = 2 \times 10^{-23}$ g; $O = 2{,}67 \times 10^{-23}$ g; $H_2O = 3 \times 10^{-23}$ g; $NH_3 = 2{,}83 \times 10^{-23}$ g; $CH_4 = 2{,}67 \times 10^{-23}$ g.
13. *a*. $3{,}73 \times 10^{-10}$ atm; *b*. presiunea ar fi aceeaşi, adică $3{,}73 \times 10^{-10}$ atm; *c*. $3{,}73 \times 10^{-9}$ cm^3, în ambele cazuri.
14. 0,197 g Cl_2.
15. 28.
16. Densitatea = 0,714 g/l; densitatea relativă = 0,554.

17. 17,85 g/l.
18. CH_4:0,714 g/l; 0,554 . NH_3 : 0,759 g/l; 0,588 . HCl : 1,63 g/l; 1,26.
19. *a*. $3\ H_2 + N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$; *b*. 0,09 moli H_2.
20. 2,5 moli O_2.
21. 3×10^{23} molecule H_2 şi 3×10^{23} molecule Cl_2.
22. *a*. $N_2H_4 + 2\ H_2O_2 \longrightarrow N_2 + 4\ H_2O$; *b*. 2,12 kg H_2O_2.
23. 64,3% cupru în CuCl; 47,4% cupru în $CuCl_2$.
24. CH_4

Exerciţiile de la pagina 88

1. Învelişul electronic fiind identic, ionul F^- are o sarcină nucleară pozitivă mai puţin, iar ionul Na^+ una mai mult decît atomul de Ne.
2. 56,3 g argint.
3. 13,92 g gaz.
4. 2970 amperi.
5. 59.
6. 0,235 grame
7. 0,305.
8. 6×10^{23} ioni de calciu; $1,2 \times 10^{24}$ ioni de clor.
9. 219 ore.
10. Cristalele de iod sînt compuse din molecule I_2 (v. p. 87); iodura de potasiu (KI) posedă o reţea ionică, analogă cu a clorurii de sodiu, alcătuită din ioni K^+ şi I^-.
11. Vezi pagina 87.

Exerciţiile de la pagina 98

1. Cu ajutorul căldurii, luminii, electricităţii, sau prin reacţii chimice.
2. Potasiul: 0,287 litri; sodiul: 0,487 litri. Întrucît atît sodiul cît şi potasiul reacţionează în întregime cu apa, cantitatea de hidrogen degajată nu depinde de reactivitatea metalului. După cum se vede, 1 g de sodiu produce mai mult hidrogen decît 1 g de potasiu, deoarece echivalentul sodiului este mai mic decît al potasiului.
3. *a*. $CH_4 \longrightarrow C + 2\ H_2$; *b*. 20 litri.
4. 12,155 kg zinc.
5. 5 litri metan şi 20 litri hidrogen.
6. Ionul pozitiv nu are nici un electron, atomul liber are un electron, iar ionul negativ are doi electroni.
7. Primul amestec: 26,6% oxigen şi 73,4% hidrogen; al doilea amestec: 40% oxigen şi 60% hidrogen

Exerciţiile de la pagina 116

1. *a*. 1; *b*. 2; *c*. 3; *d*. 4; *e*. 5; *f*. 6; *g*. 7; *h*. 8.
2. Ag_2O HgO Cu_2O.

3. 3g $KClO_3$.
4. 0,985 litri.
5. 22,4 litri.
6. Umiditatea relativă 80%.
7. 12,5 g $CuSO_4.5H_2O$.
8. 1120 cm^3 oxigen.
9. 3,19 tone.

Exercițiile de la pagina 125

1. 371,2 g KOH.
2. 49 g acid sulfuric.
3. 40,62%.
4. 13,75%

5. *a*. Soluția este bazică; *b*. 5,77% NaOH, 8% NaCl, 86,21% H_2O.
6. *a*. $2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$;
   b. 12,2 atm, independent de volumul sticlei.
7. 118.
8. 182.
9. 0,764°.
10. 0,83 g/100 g apă.

Exercițiile de la pagina 138

1. 887 kg, respectiv 280 m^3 clor.
2. Se degajă exact cantitatea necesară de hidrogen.
3. 266,2 g, respectiv 84 litri clor.
4. 6 atmosfere.
5. 5,85 g NaCl.
6. 56 litri.
7. Reacția nu este posibilă; iodul elementar *nu* poate pune în libertate brom din combinațiile acestuia.

Exercițiile de la pagina 149

1. Vezi pagina 143.
2. Soluția este bazică.
3. Soluția este bazică.
4. 2×10^{-1} moli/l.
5. 10^{-9} moli/l.
6. Concentrația ionilor HO^- este mai mare în soluția cu concentrația de 0,001 moli/l.

7. Ionizarea scade.

8. *a.* $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + HO^-$

$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + HO^-$

b. Reacţie de hidroliză; *c.* Apa se comportă ca un acid; *d.* Soluţia este bazică.

Exerciţiile de la pagina 166

1. *a.* 2,5 litri aer; *b.* 1,428 g sulf.
2. La 450°, $d = 4{,}316$ g/l; la 850°, $d = 0{,}6946$ g/l.
3. *a.* 21%; *b.* 15%.
4. 1428 g sulf.
5. 43,75 grame.
6. 1,4 g/ml.

Exerciţiile de la pagina 188

1. $N_2 = 76{,}69\%$; $O_2 = 23{,}3\%$.
2. $5{,}065 \times 10^{15}$ tone aer; $1{,}180 \times 10^{15}$ tone oxigen.
3. Gazul obţinut din aer este azot, dar mai conţine şi gaze inerte mai grele (în special argon).
4. Butelia explodează înainte de a ajunge la temperatura camerei, la care gazul, limitat la volumul de 40 litri, ar avea presiunea de 560 atm.
5. Echilibrul se va deplasa în sensul descompunerii amoniacului în azot şi hidrogen.
6. 5,2%.
7. NO.
8. *a.* Toţi atomii sînt legaţi la fel.

b. $\begin{matrix}(^1/_2-)\,O \\ (^1/_2-)\,O\end{matrix} \!\!>\! \overset{(+)}{N} - \overset{(+)}{N} \!<\!\! \begin{matrix}O\,(^1/_2-) \\ O\,(^1/_2-)\end{matrix}$

9. 420 litri.

Exerciţiile de la pagina 201

1. 4,344 m^3.
2. Cîte 8 electroni în toate aceste combinaţii.
3. 1,88% H_3PO_4 şi 3,5% HCl.
4. 2,698.

Exerciţiile de la pagina 226

1. În toate aceste minerale proporţiile dintre atomii de metal de carbon şi de oxigen sînt aceleaşi (se poate scrie pentru ele o formulă generală $MeCO_3$). Conţinutul cel mai mare de carbon îl are deci mineralul în care metalul are masa atomică cea mai mică, adică, *magnezita*.

2. *a*. Se ard separat două cristale cu volume egale din cele două substanţe, iar bioxidul de carbon format în cele două cazuri se trece prin cîte un tub umplut cu NaOH, care absoarbe CO_2 transformîndu-se în Na_2CO_3. Prin cîntărirea tuburilor înainte şi după trecerea gazului se poate afla, prin diferenţă, cantitatea de CO_2, care va fi mai mare în cazul diamantului. Cristalul iniţial de diamant conţinea deci un număr mai mare de atomi de carbon decît cristalul de grafit cu acelaşi volum.

b. Se determină densitatea celor două substanţe, măsurînd masa şi volumul a cîte unei probe din fiecare şi făcînd apoi raportul acestor mărimi ($\rho = m/V$). Se găseşte pentru diamant $\rho = 3,5$ g/cm³, iar pentru grafit ($\rho = 2,2$ g/cm³.

3. 2,26 moli.

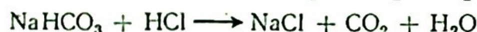
4. 1,773 m^3.

5. CO_2, H_2O şi N_2.

6. 4,469 m^3.

7. Nu. Gazul folosit trebuie nu numai să nu întreţină arderea şi să nu ardă el însuşi, dar să fie şi mai greu decît aerul, pentru a rămîne un timp peste suprafaţa incendiată. Azotul, care este puţin mai uşor decît aerul, ar difuza repede.

8. *a*. 
$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$


$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$

b. Clorură de calciu şi clorură de sodiu (acidul clorhidric este un gaz, astfel că excesul de HCl se pierde la evaporarea soluţiei).

9. Vezi paginile 213, 214, 215 şi 222, 223.

Exerciţiile de la pagina 230

1. 
$2\ B_2O_3 + 7\ C \longrightarrow B_4C + 6\ CO$

2. 1,25 g/l.

3. 47,12%.

Exerciţiile de la pagina 245

1. Vezi pag. 231 şi paginile următoare.

2. Vezi pag. 233

3. Vezi pag. 235

4. În amîndouă reacţiile se produce aceeaşi cantitate de hidrogen.

5. *a*) Spre dreapta; *b*) spre stînga; *c*) spre stînga.

6. Din ecuaţia globală a proceselor chimice din acumulator se vede că în timpul descărcării se consumă acid sulfuric şi se produce apă, adică acidul se diluează, deci densitatea lui scade (apa are densitatea 1, iar acidul sulfuric de 98% are 1,84).

7. Bioxid de sulf, SO_2, folosit pentru fabricarea acidului sulfuric.

Exercițiile de la pagina 253

1. Rezultatul poate fi prezentat sub forma tabelului următor:

Straturi	Număr de electroni la elementele:					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
1	2	2	2	2	2	2
2	1	8	8	8	8	8
3		1	8	18	18	18
4			1	8	18	32
5				1	8	18
6					1	8
7						1

2. 0,46 moli/l.
3. 393 kg Na și 191,5 m^3 clor.
4. Amîndouă substanțele se comportă ca niște acizi.
5. $Na_2CO_3 + 2\ HCl \longrightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$
6. 0,37 kg.

Exercițiile de la pagina 261

1. Valența 2.
2. *a*. SrO; *b*. $Ba(OH)_2$; *c*. $MgCl_2$; *d*. $CaHPO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$; *f*. CaH_2; *g*. $Ca(NH_2)_2$.
3. Magneziul este acoperit cu o peliculă de oxid insolubil în apă, care îl protejează. Prin amalgamare, formarea oxidului este împiedicată. Totodată se formează o pilă electrică în care se consumă, bineînțeles, metalul mai activ, adică magneziul.
4. Vezi pag. 257
5. Vezi pag. 257
6. $Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$ (vezi pag. 257).
   $4\ Mg + Mn_3O_4 \longrightarrow 4\ MgO + 3\ Mn$ (vezi pag. 237).
7. 532 kg.

Exercițiile de la pagina 267

1. $AlO(OH) + NaOH + H_2O \longrightarrow Na[(Al(OH)_4)]$
2. 540 kg.
3. Aluminiul dezlocuiește cuprul, conform ecuației:



$$2\ Al + 3\ CuSO_4 \longrightarrow 3\ Cu + Al_2(SO_4)_3$$

4. *a*. $NH_4Al\ (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
   b. 333 g $Al_2\ (SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și 66 g $(NH_4)_2SO_4$

Exercițiile de la pagina 271

1. Vezi pag. 268
2. Vezi pag. 269 și pag. 270.
3. $2\ PbS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$

$$2\ SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalizator}} 2\ SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

427 kg.

Exercițiile de la pagina 276

1. Vezi pag. 273
2. Vezi pag. 274
3. Vezi pag. 274
4. Vezi pag. 275

Exercițiile de la pagina 289

1. Vezi pag. 277.
2. *a*. Fe_2O_3; *b*. 3,19% C; *c*. Fontă.
3. *a*. 666 kg; *b*. 689 kg
4. Vezi pag. 280.
5. $FeCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3\ HCl$

Exercițiile de la pagina 297

1. $3\ Cu + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ CuO + 2\ NO + H_2O$

$$3\ CuO + 6\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 3\ H_2O$$

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

2. Se tratează soluția cu exces de amoniac care precipită ferul [ca $Fe(OH)_3$ și dizolvă cuprul ca $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Cele două substanțe se pot separa apoi prin filtrare.
3. 26,5% Ag.
4. $Hg(NO_3)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow HgO + 2\ NaNO_3 + H_2O$

INDEX ALFABETIC

u = vezi şi paginile următoare

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

GRUPE PRINCIPALE (I–II) — GRUPE SECUNDARE (ELEMENTE TRANZIȚIONALE) — GRUPE PRINCIPALE (III–VIII)

PERIOADE	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII
1								1 H	2 He									
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La 58-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac 90-103	104														

LANTANIDE

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

ACTINIDE

89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 L

Lei 11,10

10

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ — BUCUREŞTI, 1972